

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

PAR

José Luis SEOANE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

UNIVERSITÉ DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, ESPAGNE

Première thèse

Étude de l'oxydation de l'éthylène en acide acétique sur catalyseurs à base de pentoxyde de vanadium

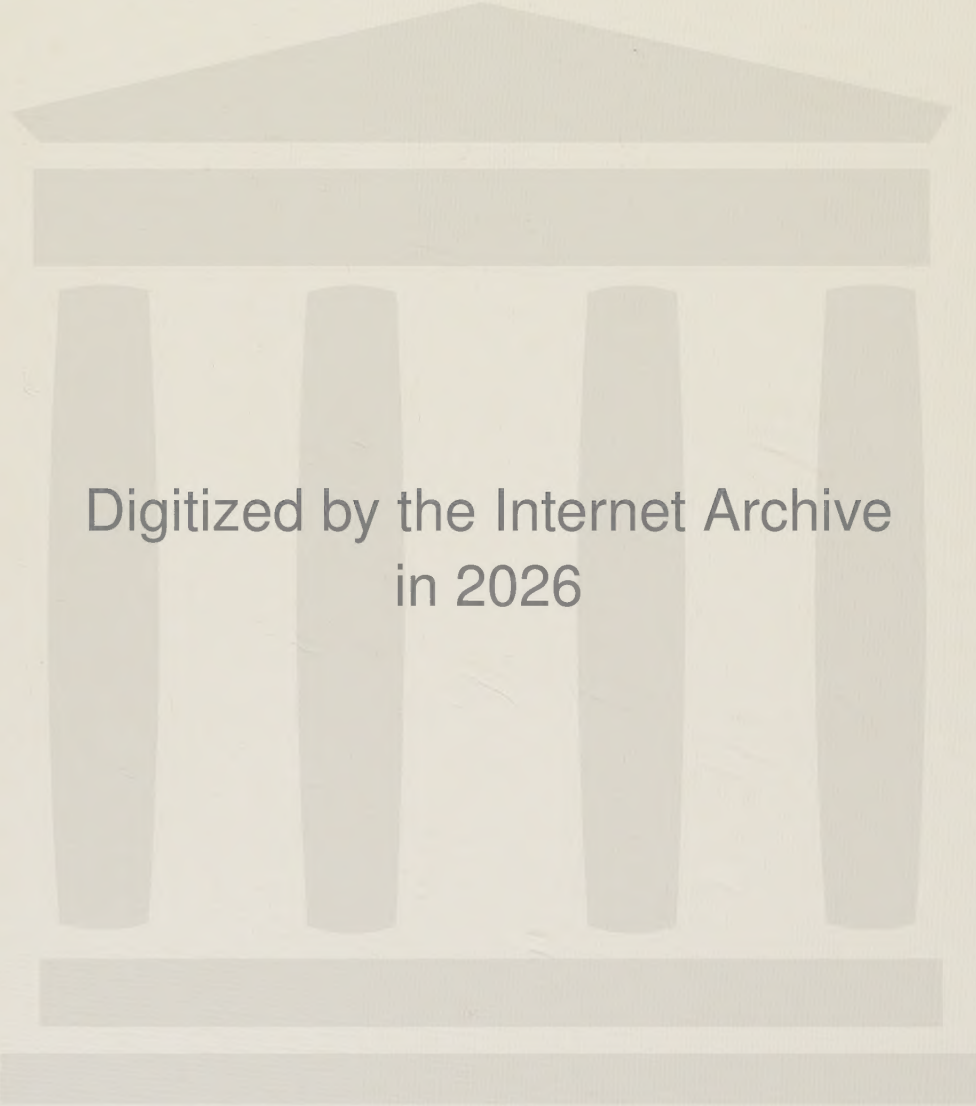
Deuxième thèse

Préparation du tamis moléculaire Y

soutenues le 30 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

G. PANNETIER . . . }
MM. R. MONTARNAL . . } *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551621_0025

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(MENTION SCIENCES)

PAR

José Luis SEOANE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

UNIVERSITÉ DE SANTIAGO DE COMPOSTELA, ESPAGNE

Première thèse

Étude de l'oxydation de l'éthylène en acide acétique sur catalyseurs à base de pentoxyde de vanadium

Deuxième thèse

Préparation du tamis moléculaire Y

soutenues le 30 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

G. PANNETIER . . . }
MM. R. MONTARNAL . . } *Examineurs*



La présente recherche a été effectuée dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur P. LAFFITTE, membre de l'Institut, qui a bien voulu présider ce jury.

Je remercie M. le Professeur G. PANNETIER d'avoir accepté la responsabilité de ce travail devant la Faculté des Sciences de Paris, ainsi que pour avoir accepté de faire partie de la Commission d'Examen. J'associerai à ces remerciements M. COURTINE, Maître Assistan, pour l'intérêt porté à ce travail et M. MONTARNAL en qualité d'examineur.

J'exprime toute ma gratitude au Proyecto UNESCO VEN-3 de la Facultad de Ingeniería de l'Université Centrale du Vénézuéla, ainsi qu'au Gouvernement Français (C.I.S.) dont le soutien financier m'a donné la possibilité de préparer cette thèse en France.

J'exprime également toute ma reconnaissance à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, en la personne de son Président Directeur Général M. R. NAVARRE, pour m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse, et plus particulièrement M. SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base, qui a suivi mes travaux et m'a fait profiter de ses conseils.

J'adresse tout particulièrement à M. MONTARNAL, Maître de Recherches à l'I.F.P. et à M. BOUTRY, Ingénieur de Recherches à l'I.F.P., qui ont dirigé cette étude, l'expression de ma très vive gratitude pour les conseils dont ils m'ont fait bénéficier pendant les travaux, ainsi que pour la participation qu'ils ont bien voulu prendre à l'élaboration de la thèse. J'associerai à ces remerciements M. LE PAGE, Directeur du Service Catalyseurs, pour les remarques judicieuses dont il m'a fait profiter.

D'autre part, sans l'aide précieuse des Ingénieurs et Techniciens du Département de Physique, particulièrement Mme CHENEBAUX, Melle CURIEN et M. BISIAUX, ce travail n'aurait pu être mené à bien. Pour eux, ma reconnaissance. Je remercie également mes camarades de laboratoire, MM. DAUMAS, SAMANOS, VARIN, CHAULEUR et DO THAO, dont l'assistance et la sympathie m'ont été des plus précieuses.

Je remercie enfin les Secrétaires de la Division Recherches Chimiques de Base pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée pour la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

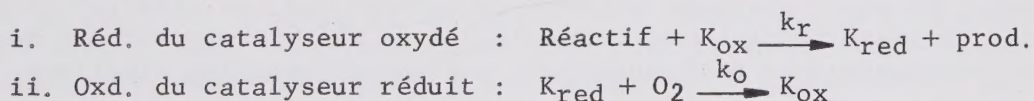
	pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	7
I.1. <u>Appareillage</u>	7
I.11. Mise en oeuvre de la réaction catalytique	7
I.12. Mise en oeuvre de la réaction gaz-solide	8
I.2. <u>Définitions et notations</u>	10
I.21. Expression des performances	10
I.22. Expression de la vitesse de la réaction catalytique	10
I.23. Temps de contact	12
I.3. <u>Conditions opératoires</u>	13
I.4. <u>Méthodes analytiques</u>	13
I.41. Analyse des produits de la réaction	13
I.42. Analyse des solides	16
<u>CHAPITRE II - CATALYSEURS</u>	17
II.1. <u>Phases catalytiques</u>	17
II.2. <u>Préparation des catalyseurs</u>	17
II.21. Préparation des phases oxydées	17
II.22. Préparation des phases réduites	18
II.3. <u>Caractéristiques des catalyseurs</u>	19

	pages
<u>CHAPITRE III - ETUDE DE LA REACTION CATALYTIQUE</u>	21
III.1. <u>Introduction</u>	21
III.2. <u>Cinétique courante</u>	22
III.21. Essai à blanc	22
III.22. Oxydation de l'éthylène	22
III.23. Oxydation de l'acétaldéhyde	25
III.24. Oxydation de l'acide acétique	26
III.25. Hypothèse d'un schéma réactionnel	26
III.26. Conclusions sur la cinétique courante	27
III.3. <u>Cinétique initiale</u>	27
III.31. Accès à l'état stationnaire	28
III.32. Etude de la cinétique initiale sur Pd-V ₂ O ₅	29
<u>CHAPITRE IV - ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE</u>	31
IV.1. <u>Introduction</u>	31
IV.2. <u>Etude à l'aide de la thermobalance -</u> <u>Cinétique des réactions</u>	31
IV.21. Réduction de Pd-V ₂ O ₅ et de V ₂ O ₅	32
IV.22. Oxydation des phases A	33
IV.23. Conclusions déduites des réactions gaz-solide à la thermobalance	34
IV.3. <u>Etude à l'aide du réacteur - Analyse des produits formés</u>	34
IV.31. Réduction par l'éthylène	35
IV.32. Réduction par l'acétaldéhyde	36
IV.33. Réduction par l'acide acétique	37
IV.34. Conclusions	37
<u>CHAPITRE V - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	39
V.1. <u>Réactions gaz-solide</u>	39
V.11. Réduction de V ₂ O ₅ et de Pd-V ₂ O ₅ par l'éthylène	39
V.12. Oxydation des phases A	40
V.2. <u>Réaction catalytique</u>	41
V.21. Mécanisme d'oxydo-réduction	41
V.22. Conclusions relatives au mécanisme d'oxydo-réduction	46
V.23. Mécanisme de Langmuir	47
CONCLUSION	49
BIBLIOGRAPHIE	51

INTRODUCTION

L'existence d'un mécanisme redox pour expliquer les réactions catalytiques d'oxydation ménagée sur catalyseurs à base d'oxydes de métaux pouvant présenter plusieurs degrés d'oxydation, ceux du vanadium notamment, est encore fort controversée.

Selon ce mécanisme, l'oxygène utilisé dans l'oxydation catalytique du réactif provient du réseau cristallin du catalyseur, le rôle de l'oxygène gazeux étant de régénérer l'oxygène du catalyseur (O^{2-}), consommé pendant la réaction. Le catalyseur prend alors une part active dans la réaction en se réduisant par le réactif et en se réoxydant par l'oxygène gazeux. Le mécanisme peut alors s'écrire à l'aide des deux réactions :



K_{Ox} : catalyseur oxydé ; K_{red} : catalyseur réduit.

La réaction catalytique correspondrait à une succession de cycles d'oxydation-réduction. Ces deux réactions ayant des vitesses spécifiques différentes, on arrive à un état stationnaire dans lequel le degré d'oxydation du catalyseur, qui dépend des conditions expérimentales, se trouve entre les phases limites K_{Ox} et K_{red} . Dans cet état stationnaire la vitesse des deux étapes est la même et correspond aussi à la vitesse de la réaction catalytique.

De nombreux travaux ont été publiés, depuis plusieurs années, concernant ce mécanisme. Weiss et al. (1) avaient déjà observé que le pentoxyde de vanadium pouvait oxyder les hydrocarbures, mais ce sont Senseman et Nelson (2) qui ont vérifié, en étudiant l'oxydation de l'anthracène en antraquinone sur V_2O_5 , que la couleur du catalyseur change pendant la réaction et qu'il se réduit partiellement. En se basant, de plus, sur des expériences réalisées en absence d'oxygène gazeux, qui montrent que le pentoxyde de vanadium oxyde l'hydrocarbure en antraquinone, ils proposent pour la réaction un mécanisme redox et postulent pour la première fois les deux étapes précédentes.

Mars et al. (3)(4) trouvent qu'un tel mécanisme est applicable à l'oxydation de SO_2 , du benzène, du toluène, du naphthalène et de l'anthracène, sur des catalyseurs à base de V_2O_5 . A partir de l'hypothèse de l'établissement d'un état stationnaire et en admettant que les deux réactions élémentaires de ce mécanisme sont d'ordre 1, ils déduisent une expression cinétique qui rend compte de leurs résultats expérimentaux. Nair et al. (5) arrivent à la même conclusion pour l'oxydation de l'anthracène sur V_2O_5 et trouvent que la réoxydation du catalyseur réduit constitue l'étape lente limitative, dont l'énergie d'activation (17 Kcal/mol) est voisine de celle trouvée par Mars (22 Kcal/mol). L'oxydation de SO_2 a été étudiée aussi par Simeček et al. (6) dont les résultats sont en accord avec ceux de Mars. Par contre, l'impossibilité de détecter un échange d' O^{18} pendant l'oxydation de naphthalène et de SO_2 sur V_2O_5 , conduit Roiter (7) à nier l'existence du mécanisme redox dans ces réactions.

Dans le cas de l'oxydation de pentènes sur V_2O_5 , Butt et al. (8) admettent que le mécanisme redox est applicable à la réaction réalisée sur un catalyseur "neuf" ; par contre, sur un catalyseur "vieilli" (catalyseur partiellement réduit), l'oxygène moléculaire réagit directement avec l'hydrocarbure. On fait remarquer que dans ce dernier cas, la sélectivité est moins bonne. La phase réduite contient $\sim 16,7\%$ de V^{4+} et correspond à $Na_2O \cdot 0,5 V_2O_5 \cdot V_2O_4$. Leurs conclusions ne sont supportées par aucune équation cinétique.

Bhattacharyya et al. (9) appliquent l'équation cinétique de Mars, à l'oxydation de l'alcool méthylique sur V_2O_5 , après avoir observé que l'alcool réduisait le catalyseur.

Simard et al. (10), en étudiant l'oxydation de l'o-xylène sur V_2O_5 , ont observé le changement de couleur du catalyseur pendant la réaction, et la formation de la phase réduite $V_2O_{4,34}$. Ils obtiennent les mêmes produits que pour la réaction catalytique, par oxydation de l'hydrocarbure par V_2O_5 , sans intervention de l'oxygène gazeux. La même réaction a été étudiée récemment par Herten et Froment (11) qui montrent que la vitesse de disparition de l'o-xylène peut être exprimée aussi bien par une équation type Mars, que par une équation cinétique classique.

Hughes et al. (12)(13) proposent le mécanisme redox pour interpréter l'oxydation de CO et de l'anhydride phtalique sur V_2O_5 , mais en déduisant une équation cinétique qui ne contient pas la pression partielle d'oxygène. Le mécanisme redox est aussi invoqué par Hirota (14) pour l'oxydation du CO sur V_2O_5 , mais cette fois-ci en se basant sur l'échange isotopique observé.

Dans la plupart des travaux mentionnés, le mécanisme redox est étayé par une équation cinétique, déduite par Mars à partir de la forme la plus simple de ce mécanisme. Cette équation rend plus ou moins compte des résultats expérimentaux. On y ajoute souvent l'observation du fait que le catalyseur change de couleur et (ou) se réduit pendant la réaction. Dans quelques cas, le fait que le catalyseur oxyde les réactifs et forme les produits de la réaction catalytique, en absence d'oxygène gazeux, sert également à étayer ce mécanisme. Or, ces conditions, si elles sont nécessaires, ne sont pas suffisantes pour prouver le mécanisme redox.

En effet, la formation des produits de la réaction par le catalyseur en absence d'oxygène gazeux n'est pas concluante, car celui-ci peut réagir avec les réactifs à une vitesse plus élevée que l'oxygène du réseau, comme le trouve Ioffe (15) pour l'oxydation du benzène sur V_2O_5 . La réduction du catalyseur pendant la réaction peut être un phénomène parallèle, important, mais indépendant de la réaction catalytique (7). Ces phénomènes ne seront décisifs que s'ils permettent une exploitation quantitative de la réaction catalytique.

D'autre part, l'équation cinétique seule n'est pas non plus suffisante pour prouver le mécanisme redox, car la forme modifiée du mécanisme de Rideal, proposé par Hinshelwood (16), conduit à la même expression pour la vitesse de réaction. D'après ce mécanisme, dit "mécanisme de l'état stationnaire d'adsorption", l'oxygène est le seul réactif adsorbé sur la surface du catalyseur, cette adsorption étant pratiquement irréversible. La réaction a lieu par le choc du réactif en phase gazeuse avec l'oxygène adsorbé. Un état stationnaire s'établit quand la vitesse d'adsorption et la vitesse de réaction chimique sont égales.

Certains auteurs ont retenu ce mécanisme d'Hinshelwood pour rendre compte de leurs résultats. Ainsi, Downie et al. (17)(18) dans l'oxydation du naphthalène, du toluène et du benzène sur des catalyseurs à base de V_2O_5 et Hayashi et al. (19) dans l'oxydation de benzène sur le même catalyseur, adoptent ce mécanisme. En fait, si l'on considère que le mécanisme redox ne se produit qu'à la surface du catalyseur, les deux mécanismes sont très semblables, ce qui explique peut-être que certains auteurs considèrent que l'équation de Mars se déduit du mécanisme d'Hinshelwood (20). Pour Ioffe (15), l'oxydation du benzène en présence de V_2O_5 serait réalisée pour la

plupart par l'oxygène adsorbé sur le catalyseur, tandis que la contribution de l'oxygène du réseau serait presque négligeable. Vrbaški et al. (21)(22) admettent le mécanisme de Hinshelwood pour l'oxydation de l'alcool o-méthylbenzylique et du o-tolualdéhyde sur V_2O_5 , même en acceptant que le catalyseur se réduise pendant la réaction et qu'il peut donner les produits de la réaction sans oxygène gazeux. En tout cas, d'après ces auteurs, la contribution de l'oxygène du réseau de V_2O_5 à la formation des produits non dégradés, en absence d'oxygène gazeux, ne va pas au-delà de la 2ème ou 3ème couche.

Pour accepter donc comme valide le mécanisme redox dans une réaction, plusieurs critères doivent être satisfaits, à savoir :

- i. L'oxygène du réseau cristallin du catalyseur doit être capable d'effectuer l'oxydation ménagée du réactif (réaction gaz-solide) et ceci avec une vitesse qui soit comparable à celle de la réaction catalytique.
- ii. L'expression cinétique déduite sur la base des postulats du mécanisme redox doit rendre compte des résultats expérimentaux de la catalyse. Les constantes de cette expression, déduites des performances catalytiques, doivent se retrouver à partir des réactions gaz-solide.
- iii. L'expression qui s'obtient pour le degré d'oxydation du solide à l'état stationnaire, doit fournir la même valeur que celle qu'on trouve expérimentalement, en faisant l'analyse chimique du catalyseur à la fin de la réaction catalytique.
- iv. Pendant la catalyse, le catalyseur doit évoluer de telle façon que, dans l'état stationnaire, son degré d'oxydation soit toujours le même quelle que soit sa composition initiale, pourvu que les conditions expérimentales soient les mêmes. Les performances catalytiques devront évoluer parallèlement, de façon à ne dépendre que des conditions expérimentales, quel que soit le degré d'oxydation du catalyseur au départ.

Les travaux réalisés selon cette optique sont encore peu nombreux et portent plutôt sur des catalyseurs autres que V_2O_5 (23)(24). En ce qui concerne ce catalyseur, Roiter et Yuza (25) ont étudié sa réduction par l'hydrogène et l'oxydation de V_2O_4 , ainsi que l'oxydation de l'hydrogène sur V_2O_5 . Ils montrent que le mécanisme de cette réaction n'est pas de type redox, car la vitesse de réaction catalytique est beaucoup plus grande que celles des réactions gaz-solide. En se basant sur des arguments similaires, Odrin (26) arrive à la même conclusion pour l'oxydation de naphthalène sur

pentoxyle de vanadium. Enfin, l'étude de l'oxydation de naphthalène sur pentoxyle de vanadium modifié par l'addition de SnO_2 ou TiO_2 , a permis Fabuss (27) de montrer l'existence d'un rapport, du moins qualitative, entre l'activité catalytique et la vitesse de réduction des catalyseurs.

Nous avons voulu examiner dans ce travail, dans quelle mesure un mécanisme redox pouvait rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus au cours de l'oxydation catalytique de l'éthylène en acide acétique sur pentoxyle de vanadium, additionné ou non de palladium. Cette réaction a fait l'objet de plusieurs brevets déposés par Scientific Design (28) et, en plus de son intérêt fondamental, elle présente quelques caractéristiques qui ont retenu notre attention, à savoir :

a/ La température de réaction ($200-280^\circ\text{C}$) qui est beaucoup plus faible que celle des réactions généralement catalysées par le pentoxyle de vanadium ($350-450^\circ\text{C}$), ce qui constitue une condition nécessaire pour l'obtention d'acide acétique, qui se dégraderait à 350°C .

b/ La nécessité de l'adjonction de l'activateur palladium, pour réaliser la réaction à faibles températures et avec des bonnes performances.

c/ Enfin, l'intérêt économique de l'oxydation directe de l'éthylène en acide acétique est indéniable. En effet, un des procédés actuels d'obtention de cet acide utilise globalement cette oxydation, mais en deux étapes distinctes (29) : obtention de l'acétaldéhyde à partir de l'éthylène dans un premier réacteur, puis oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique dans un second réacteur. Un procédé opérant en une seule étape, avec de bonnes performances, présente donc certaines chances d'être préférable au procédé en deux étapes.

Outre l'intérêt offert par l'étude du mécanisme et du rôle joué par le palladium, ce travail a donc également été entrepris dans le but d'améliorer les performances revendiquées par Scientific Design et de les rendre économiquement valables.

CHAPITRE I

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I.1. APPAREILLAGE

Deux types d'appareillage ont été utilisés ; l'un pour étudier la réaction catalytique, l'autre pour étudier les réactions gaz-solide. Nous les décrivons successivement.

I.1.1. Mise en oeuvre de la réaction catalytique

L'appareillage utilisé pour la réaction catalytique comprend (figure 1) :

. Un circuit d'alimentation

Les débits des gaz sont réglés par des tubes capillaires (B) et des soupapes à glycol (A) ; un débitmètre "à bulle de savon" (C) permet le contrôle et la mesure absolue du débit. Les gaz passent ensuite par un mélangeur (D) contenant des billes de verre et par un débitmètre de contrôle (E). Des ampoules de prélèvement (G) permettent de vérifier à tout instant par analyse chromatographique la composition du mélange gazeux.

L'alimentation en liquide, contenu dans la burette graduée (U), se fait au moyen d'une pompe doseuse Milton Roy (V), qui l'injecte dans un vaporiseur (I) muni d'un thermomètre (J).

Dans les expériences réalisées avec l'acétaldéhyde seul, on a fait passer les gaz par un barboteur qui contenait de l'acétaldéhyde liquide et qui était situé avant le vaporiseur. Le barboteur était placé dans un bain réfrigérant (glace + sel) à -20°C . Un self-sealing placé entre le barboteur et le vaporiseur permettait alors de prélever des échantillons du gaz pour l'analyse chromatographique.

Dans le cas de l'acide acétique, le barboteur était à double paroi et thermostaté par circulation d'eau à 60°C .

Le vaporiseur (I) rempli de billes de verre, joue aussi le rôle d'un mélangeur. La jonction entre vaporiseur et réacteur est entourée d'un cordon chauffant.

. Le réacteur

Le réacteur (R) est un tube en acier Inox (18/8) ($L = 100\text{ cm}$, $\phi_{\text{int}} = 2\text{ cm}$). Le volume utilisable dans des conditions isothermes est de $\sim 80\text{ cm}^3$ (K''), le reste étant rempli de CSi (K'). La température du lit catalytique est mesurée par un thermocouple fer-constantan (O'), placé dans un puits thermométrique co-axial de $\phi_{\text{ext}} = 6\text{ mm}$ (O).

Le réacteur est thermostaté par un bain de sels fondus (L) (dont la composition en poids était : 53 % KNO_3 , 7 % NaNO_3 et 40 % NaNO_2), thermostaté (N), chauffé par trois résistances électriques (P) et agité mécaniquement (M).

. Un circuit de récupération de l'effluent

Les gaz à la sortie du réacteur sont refroidis par passage à travers une série de barboteurs à eau (Q), dont le premier est placé dans un Dewar avec de la glace (S) de façon à séparer les produits condensables. Les composés gazeux non condensables et non solubles passent par des ampoules de prélèvement (G') et par un débitmètre (E') qui permet de mesurer le débit du gaz à la sortie ; un compteur à gaz (T) placé en fin de circuit mesure le volume gazeux effluent.

I.12. Mise en oeuvre de la réaction gaz-solide

L'étude cinétique de la réaction gaz-solide a été suivie par thermogravimétrie, dans un Thermo Analyzer Mettler. Pour l'introduction des gaz dans le four de la thermobalance, nous avons utilisé le même principe que celui du circuit de la réaction catalytique. Dans le cas où le débit des gaz était trop faible, nous avons remplacé le système à capillaire par des rotamètres. On a mélangé et desséché les gaz avant leur introduction dans la thermobalance, par passage sur perchlorate de magnésium.

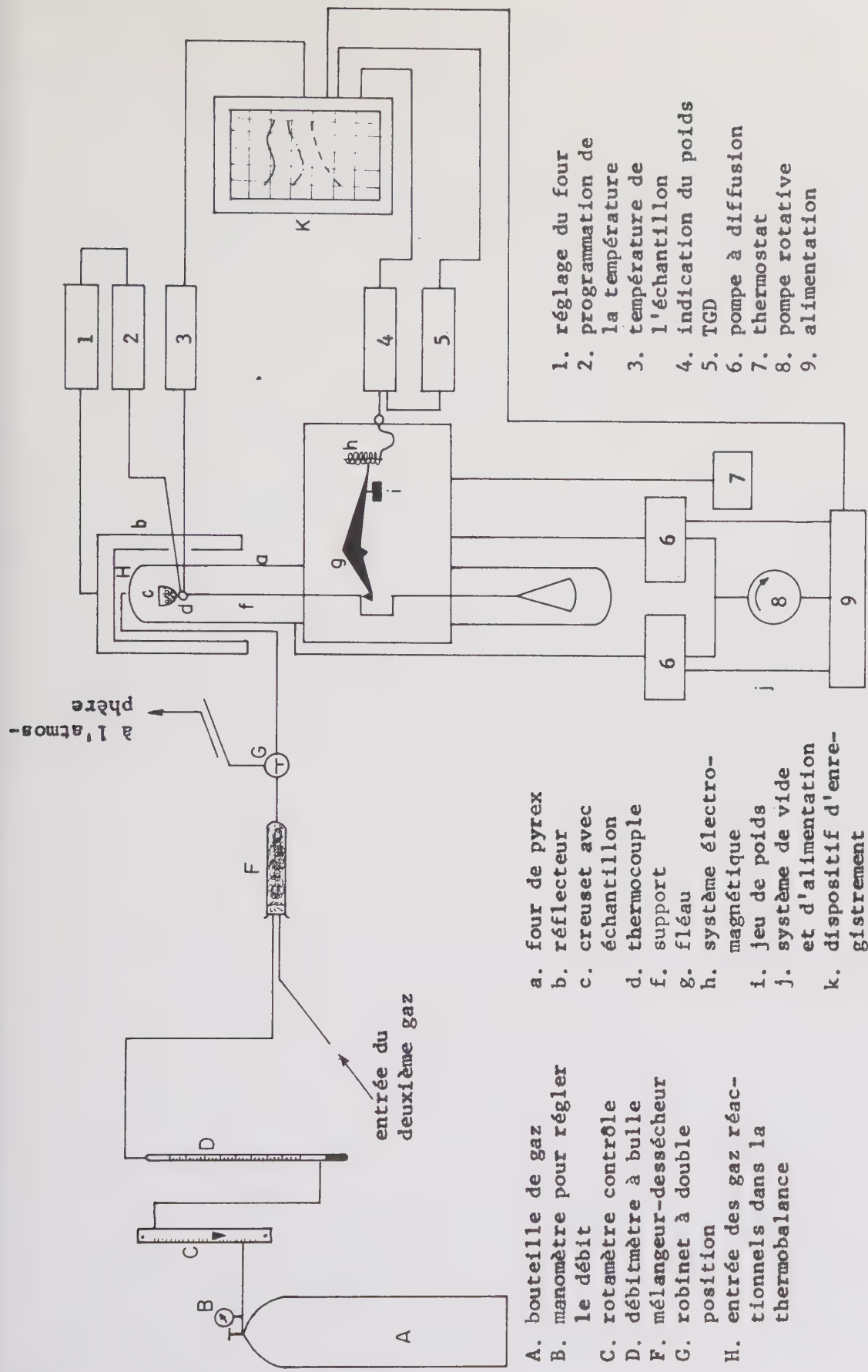


Figure 2 - Schéma de la thermobalance Mettler et du circuit utilisé pour la réaction gaz-solide

La figure 2 montre de façon schématique le circuit utilisé et le principe de la thermobalance Mettler. Quelques grains du catalyseur ($\sim 0,3$ g) sont placés dans le creuset d'alumine (c), qui se trouve à l'intérieur du four (a). Le poids de l'ensemble est compensé par le jeu de poids (i). Pendant la réaction, la variation du poids cause une déviation du fléau (g) qui se traduit par un changement du courant photoélectrique, ce qui à son tour crée dans une bobine (h) une force contraire qui provoque le retour du fléau à sa position initiale. Le courant de la bobine, proportionnel à cette force, produit aux bornes d'une résistance constante, une différence de potentiel qui donne la mesure instantanée du poids du catalyseur et qui est enregistrée (K).

La température est mesurée par un thermocouple placé à la partie inférieure du creuset (d). La lecture se fait de façon continue sur l'enregistreur.

Un système de vide (j) permet d'évacuer entre deux expériences tous les gaz présents dans l'enceinte de mesure et la cage de la balance. Le chauffage jusqu'à la température désirée, se fait à vitesse modérée ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$) et sous courant d'azote (~ 6 l/h). Une fois la température stabilisée, on procède à l'introduction du mélange réactionnel dans l'enceinte de mesure, la balance restant toujours sous azote.

I.2. DEFINITIONS ET NOTATIONS

I.21. Expression des performances

Pour exprimer les performances catalytiques, nous utiliserons les définitions suivantes, basées sur l'éthylène transformé :

$$\text{conversion} : C = \frac{\text{nombre total de moles d'éthylène transformées}}{\text{nombre de moles d'éthylène introduites}}$$

$$\text{rendement} : \rho_i = \frac{\text{nombre de moles d'éthylène transformées en produit } i}{\text{nombre de moles d'éthylène introduites}}$$

$$\text{sélectivité} : S_i = \frac{\text{nombre de moles d'éthylène transformées en produit } i}{\text{nombre total de moles d'éthylène transformées}}$$

D'après ces définitions, le nombre de moles d'un produit, mesuré expérimentalement, est ramené au nombre de moles d'éthylène transformées, en le divisant par le coefficient stoechiométrique correspondant. On a ainsi, par exemple, pour la réaction (exprimé en moles) :



l'expression :

$$(\text{nombre de moles de } C_2H_4 \text{ transformées en } P) = \frac{1}{n}.$$

(nombre de moles de P mesurées expérimentalement)

On trouve donc à partir de la définition de ces rapports :

$$\rho_i = C \times S_i \quad ; \quad C = \sum_i \rho_i \quad \text{et} \quad \sum_i S_i = 1$$

La conversion d'oxygène a été déterminée de façon similaire à celle de l'éthylène.

I 22. Expression de la vitesse de la réaction catalytique

La réaction étant réalisée en régime dynamique, la composition du mélange réactionnel change le long du lit catalytique et le bilan de matière doit se faire pour une tranche infinitésimale du catalyseur, une fois établi l'état stationnaire.

Dans ces conditions, le bilan de matière pour le réactif A, conduit à l'expression (figure 3) :

$$F_{A0} dX_A = v_A \cdot dm \quad (I-1)$$

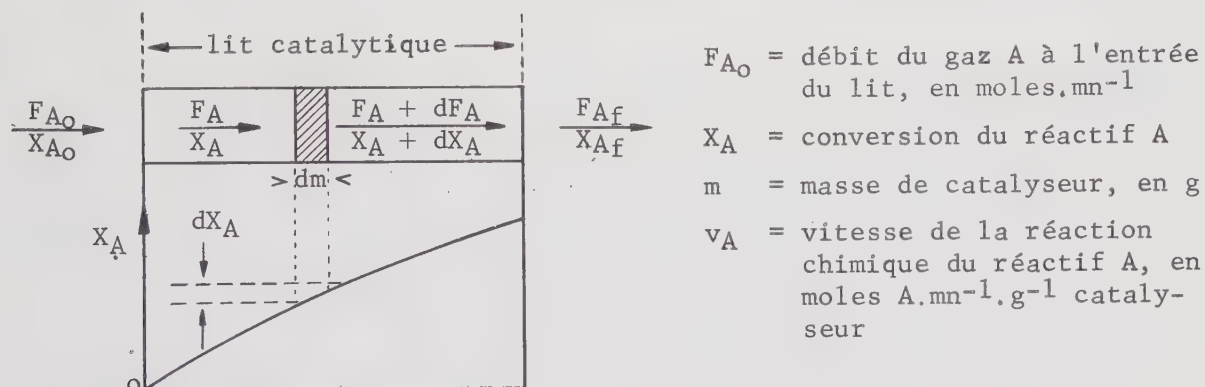


Figure 3 - Variables dans le réacteur en régime dynamique

La conversion X_A étant faible (réacteur différentiel) la composition du mélange réactionnel peut être considérée comme constante pour tout le lit catalytique et donc v_A également par voie de conséquence. L'équation (I-1) fournira alors directement la vitesse de réaction de A (en cinétique initiale) :

$$v_A = \frac{F_{A0} \cdot \Delta X_A}{\Delta m}$$

Cette expression a été utilisée, en cinétique initiale, pour trouver la vitesse globale de réaction de l'éthylène. Les vitesses de formation des différents produits sont obtenues à partir de la vitesse de réaction de l'éthylène, grâce à l'expression :

$$v_i = v_{C_2H_4} \cdot S_i \quad (\text{moles } C_2H_4 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ cat.})$$

S_i étant la sélectivité de formation du produit i à partir de l'éthylène. On a, évidemment, par définition :

$$\sum_i v_i = v_{C_2H_4}$$

La vitesse de réaction de l'oxygène dans la catalyse, est obtenue par l'expression :

$$v_{C_2H_4} \text{ (moles } C_2H_4 \cdot mn^{-1} \cdot g^{-1} \text{ cat.)} = \frac{2}{\gamma} v_{O_2} \text{ (atg.O.} mn^{-1} \cdot g^{-1} \text{ cat.)}$$

γ étant le nombre expérimental de moles d'oxygène consommées par mole d'éthylène disparu.

Remarque - On utilisera dans le texte AcH et AcOH pour désigner l'acétaldéhyde et l'acide acétique respectivement.

I.23. Temps de contact

Nous avons défini le "temps de contact" à partir de l'expression :

$$\text{temps de contact} = \frac{m}{D}$$

m étant la masse de catalyseur en g et D le débit total de gaz (TPN) qui entre dans le réacteur en $cm^3 \cdot sec^{-1}$. Le temps de contact s'exprime alors dans les unités :

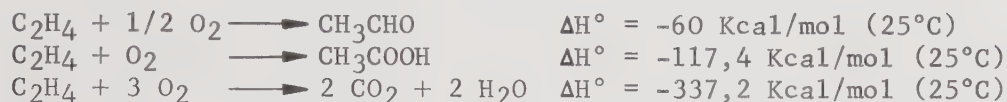
$$[\text{temps de contact}] = \frac{g(\text{catalyseur}) \cdot sec}{cm^3 \text{ de gaz}}$$

Il ne s'agit donc pas d'un temps de contact au sens grammatical du terme, mais d'une grandeur qui lui est proportionnelle et qui est la plus rigoureuse pour un catalyseur. Par la suite et dans le texte, même si on ne donne que la valeur numérique du temps de contact (m/D), celui-ci sera toujours exprimé dans les dites unités.

Remarque - Du fait que la densité de remplissage du catalyseur soit de l'ordre de $1 g/cm^3$, le temps de contact m/D est voisin d'un temps de contact v/D (v volume de catalyseur en cm^3 , D débit gazeux TPN en $cm^3 \cdot sec^{-1}$) qui serait exprimé en secondes.

I.3. CONDITIONS OPERATOIRES

Les principales réactions qui entrent en jeu dans l'oxydation de l'éthylène, sont les suivantes :



Le caractère fortement exothermique de ces réactions rend difficile le contrôle précis de la température du lit catalytique. Pour le réaliser, outre l'utilisation du bain de sels comme thermostat, nous avons dû diluer le catalyseur en lui ajoutant un volume quadruple de carbure de silicium de la même granulométrie et remplir le reste du réacteur avec le même diluant afin de préchauffer le mélange réactionnel en amont du catalyseur.

La réaction a été conduite à la pression atmosphérique sur un catalyseur non supporté, en régime dynamique et dans un domaine de température de 230-300°C, le temps de contact variant entre 0,25 et 6 (débits compris entre 100 et 600 cm³.mn⁻¹). Des expériences réalisées à temps de contact constant, en modifiant simultanément la masse du catalyseur et le débit gazeux, ont montré qu'il n'existait pas de limitation diffusionnelle dans la phase homogène.

I.4. METHODES ANALYTIQUES

Nous avons suivi par l'analyse l'évolution des réactifs et celle du catalyseur pendant la réaction. Nous décrivons successivement les méthodes utilisées dans ces deux cas.

I.4.1. Analyse des produits de la réaction

Si l'on tient compte des réactifs qui constituent la charge et des produits formés pendant la réaction, on trouve dans les effluents, au cours de différentes expériences, les composés suivants :

- . gaz : O₂, N₂ ou He, C₂H₄, CO et CO₂
- . condensables : AcH, AcOH, CH₃COCH₃, H₂O et des quantités insignifiantes de CH₂ = CHCH₃

Tous ces composés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, l'acide acétique étant, de plus, dosé par titrage à la soude 0.1 N, en utilisant la phtaléine comme indicateur.

La chromatographie permet l'identification d'un produit par comparaison de son temps de rétention avec celui des produits connus et son dosage quantitatif par comparaison de la surface de son pic avec celle du pic du produit étalon.

Pour l'analyse des divers produits nous avons utilisé les colonnes suivantes (tableau 1) :

- i. CO , N_2 et O_2 : colonne de tamis moléculaire 13 X, à 30°C .
- ii. C_2H_4 , CO_2 et éventuellement O_2 ou N_2 : deux colonnes en série. La première d'hexadécane (20 % en poids) sur brique et la deuxième contenant 30 % en poids d'un mélange de 30 % de glutaronitrile et de 70 % de carbonate de propylène, sur brique. La température était de 50°C .
- iii. Pour les aldéhydes et cétones : 15 % en poids de carbowax 4000 sur brique à 105°C .
- iv. L'acide acétique : colonne de porapak T à 150°C .

Les injections de gaz ont été faites au moyen d'un sas de 5 cm^3 . Dans le cas des liquides on a introduit $2\text{ }\mu\text{l}$ de solution à l'aide d'une microseringue.

I.42. Analyse des solides

L'identification des phases présentes dans le solide a été faite d'après les spectres de diffraction X, obtenues avec un appareillage Philips PW 1010/25, à goniomètre vertical PW 1050/23, l'anticathode étant de Cu ($K\alpha = 1.5405$). Les spectres IR ont été obtenus sur un appareil Perkin Elmer 21. L'échantillon a été pastillé avec KBr comme dispersant ou bien dissous dans l'huile de Nujol.

L'analyse chimique du catalyseur a été effectuée par dosage des ions oxydés V^{5+} et réduits V^{4+} .

Tableau 1

Analyses chromatographiques

composés dosés	colonne			détecteur	gaz porteur	
	nature	long (m)	Ø (mm)		nature	débit cm ³ .mm.
CO ₂ , N ₂ , O ₂	tamis 13 X	1,0	6,3	C.T.	He	50
CO ₂ , C ₂ H ₄	20 % hexadécane sur brique + 30 % (30 % glutaronitrile + 70 % carbonate de propy- lène) sur brique	1,50 17	6	C.T.	He	60
CH ₃ CHO, CH ₃ COCH ₃ CH ₂ = CHCHO	15 % carbowax 4000 sur brique	3,50	3,18	I.F.	N ₂	30
CH ₃ COOH	porapak T	3	3,18	I.F.	N ₂	30

C.T. = conductibilité thermique - I.F. = ionisation de flamme

Les ions V^{5+} ont été dosés par réduction par les sels ferreux (sel de Mohr) en milieu acide (H_2SO_4 3 N) en présence d'acide phosphorique concentré et en utilisant la diphénylamine sulfonée comme indicateur (30).

Les ions V^{4+} ont été dosés par potentiométrie en utilisant $KMnO_4$ 0,1 N comme réactif (31). Une quantité pesée du catalyseur ($\sim 0,2$ g) est mise en solution dans 100 ml de H_2SO_4 0,1 N (pH $\sim 1,5$) à température ambiante pendant une semaine. Après filtration du résidu solide on titre la solution résultante à 40-50°C. v étant le volume en ml de $KMnO_4$ utilisé et p le poids en mg de l'échantillon, le % V^{4+} par rapport au vanadium total est donné par l'expression :

$$\% V^{4+} = \frac{v}{0,09 v + 0,11 p} \times 100$$

CHAPITRE II

CATALYSEURS

II.1. PHASES CATALYTIQUES

L'activité catalytique du pentoxyde de vanadium dans les réactions d'oxydation ménagée d'hydrocarbures a été l'objet de très nombreux travaux qui ont montré qu'en présence du milieu réactionnel, le pentoxyde de vanadium évoluait vers un état partiellement réduit.

Les composés de réduction de V_2O_5 étant très nombreux, l'identification de ceux présents dans le catalyseur est rendue difficile et reste souvent controversée. Plusieurs études récentes (32)(33)(34) ont montré cependant que la réduction de V_2O_5 à basse température (inférieure à 350°C) conduisait directement à une phase, appelée A (32), qu'il a été possible de caractériser par son spectre de diffraction X (33)(35) et sa composition chimique (33). Au cours de la réaction catalytique, effectuée vers 240°C , seule la phase réduite A peut apparaître. La possibilité de l'obtenir sélectivement nous a permis de l'utiliser comme catalyseur et d'en étudier l'activité dans les mêmes conditions que V_2O_5 lui-même.

II.2. PREPARATION DES CATALYSEURSII.21. Préparation des phases oxydées

Deux méthodes de préparation ont été utilisées pour préparer les catalyseurs sous forme oxydée.

1/ Préparation par voie humide

On évapore à sec une suspension de métavanadate d'ammonium dans l'acide nitrique, additionnée ou non de la quantité convenable de nitrate de palladium pour obtenir un pourcentage de 0,2 % en poids dans le catalyseur final. Après mise en forme par extrusion (cylindres de longueur 4 mm et diamètre 3 mm) le solide est chauffé sous air à 400°C pendant 2 heures. Au cours de ce traitement le pentoxyde de vanadium se forme par décomposition du métavanadate (catalyseurs série 0).

2/ Préparation par voie sèche

On décompose le métavanadate d'ammonium en poudre dans un four à 250°C sous courant d'air pendant 2 heures. Le pentoxyde de vanadium obtenu est mis en forme par extrusion puis activé comme précédemment (catalyseurs série 100).

L'exothermicité de la réaction globale entraînant des difficultés de reproductibilité des préparations, nous avons ensuite procédé à une décomposition en lit fluide à 300°C, un débit d'air de 200 l/h TPN étant suffisant pour assurer une bonne fluidisation de la poudre de métavanadate de granulométrie 0,2 - 0,25 mm. La fin de la réaction est mise en évidence par la disparition de l'ammoniac dans le gaz effluent. La mise en forme du V₂O₅ obtenue a été faite également par extrusion (catalyseurs série 200).

L'introduction éventuelle de palladium se fait par imprégnation à sec. On dissout la quantité adéquate de nitrate de palladium dans un volume de liquide correspondant au volume de rétention des cylindres de pentoxyde de vanadium. Après absorption complète de la solution on sèche le solide sous vide à température ambiante. La décomposition du nitrate de palladium se fait par chauffage sous air à 400°C pendant 2 heures.

II.22. Préparation des phases réduites

Comme nous l'avons déjà dit, la préparation de la phase A se fait par réduction du pentoxyde de vanadium. L'obtention d'une phase pure est assez délicate ; elle impose une recherche de conditions opératoires pour chaque nouveau lot de catalyseurs. En effet, la vitesse de réduction, dans des conditions expérimentales données, dépend de la réactivité du solide initial et de faibles variations de celle-ci peuvent entraîner soit une réduction insuffisante, qui se traduit par l'existence d'un mélange V₂O₅-phase A dans le solide obtenu, soit une réduction excessive qui entraîne

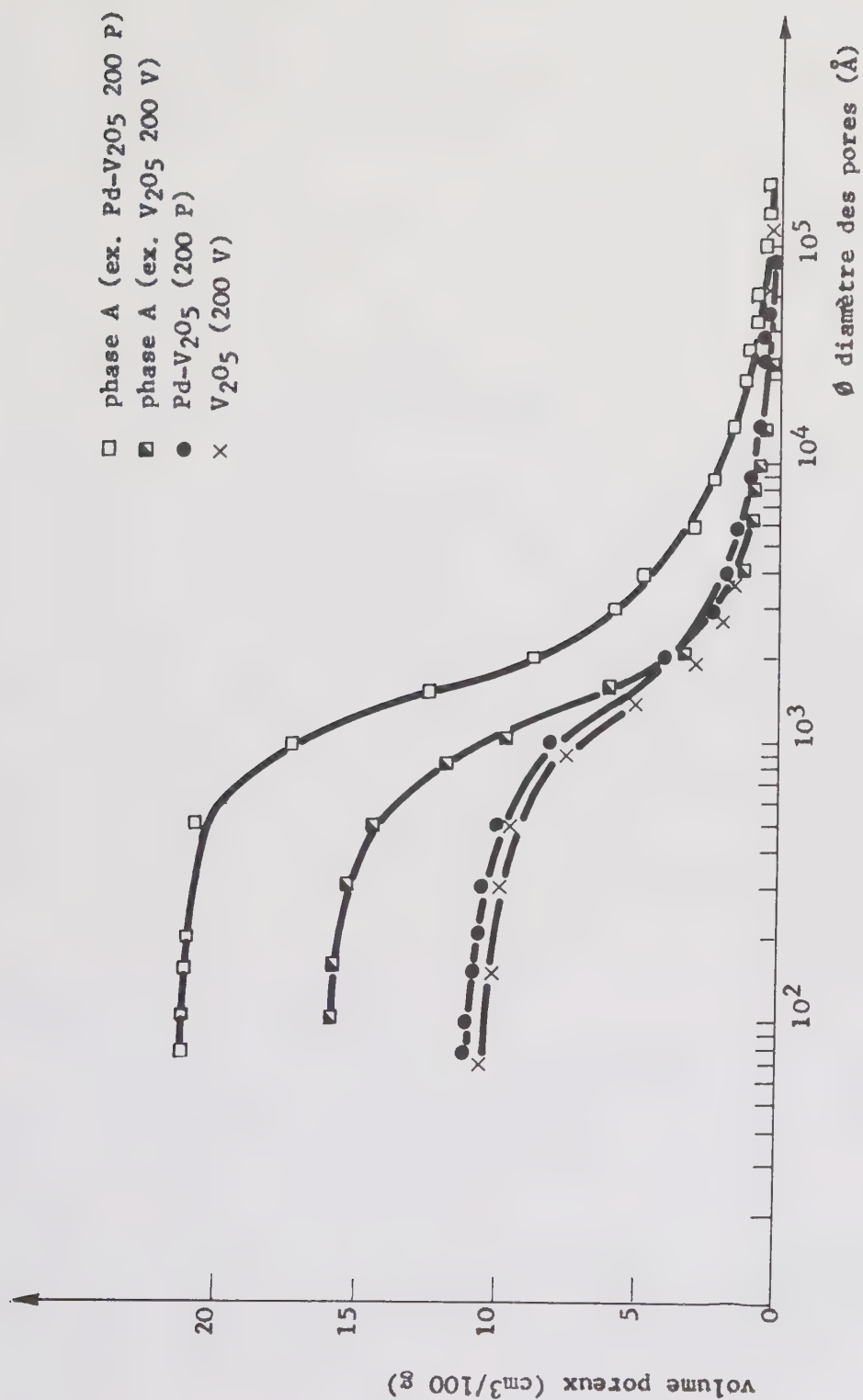


Figure 4 - Courbes de répartition poreuse des phases oxydées et réduites

l'apparition de phases plus réduites, V_2O_4 par exemple. Il est donc chaque fois nécessaire d'ajuster les variables opératoires : % C_2H_4 dans He, température, débit gazeux et durée de réduction.

Les phases réduites utilisées en catalyse ont été préparées dans le réacteur de la catalyse, selon les conditions données dans le tableau 2.

Tableau 2

Conditions opératoires
pour l'obtention des phases A

phase	cata de départ	$\frac{m}{D}$	% C_2H_4	% He	t (h)	T °C	% V^{4+}
OP-A	Pd- V_2O_5 (0,2 %) (O)	3	15	85	3	250	50
OV-A	V_2O_5 (O)	3	100	—	6	250	49
200 PA ₁	Pd- V_2O_5 (0,02 %) (200 P)	3	20	80	6	250	53
200 PA ₂	Pd- V_2O_5 (0,02 %) (200 P)	3	20	80	6	250	48
200 VA	V_2O_5 (200 V)	3	100	—	1	280	50
100 PA ₁	Pd- V_2O_5 (0,02 %) (100 P)	3	15	85	3	250	55
100 PA ₂	Pd- V_2O_5 (0,02 %) (100 P)	3	15	85	3	250	53

II.3. CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS

Un certain nombre de propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont été déterminées de façon systématique. Ce sont : la surface, la répartition poreuse et les densités (tableau 3). La figure 4 représente les courbes de répartition poreuse de quelques catalyseurs utilisés.

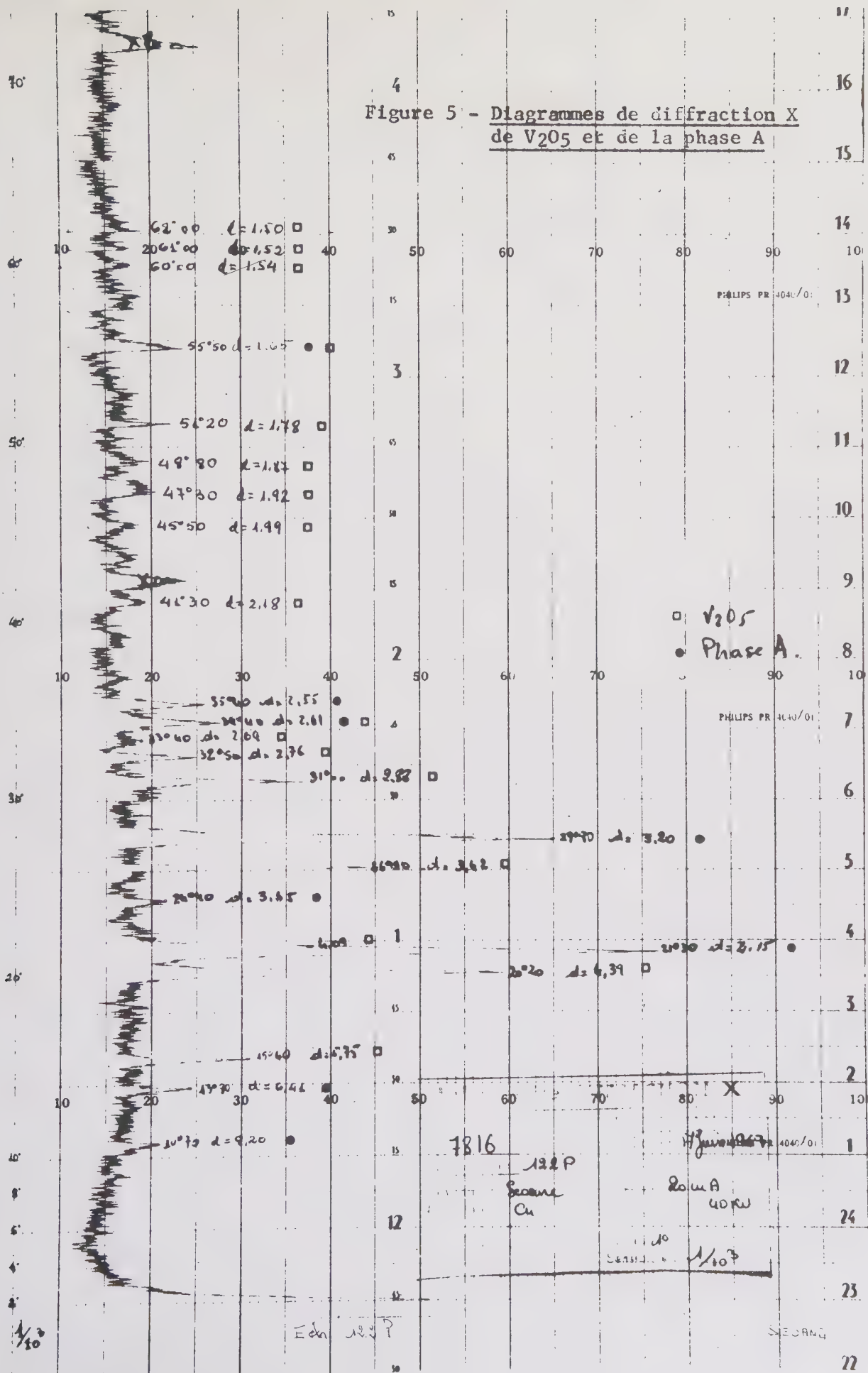
La figure 5 montre les spectres de diffraction X de V_2O_5 et de la phase A. Nous avons aussi caractérisé cette phase par son spectre infra-rouge (figure 6) qui diffère notablement de celui des autres composés entre V et O (36), V_2O_5 y compris (figure 7). L'introduction de palladium n'apporte aucune modification dans le spectre IR.

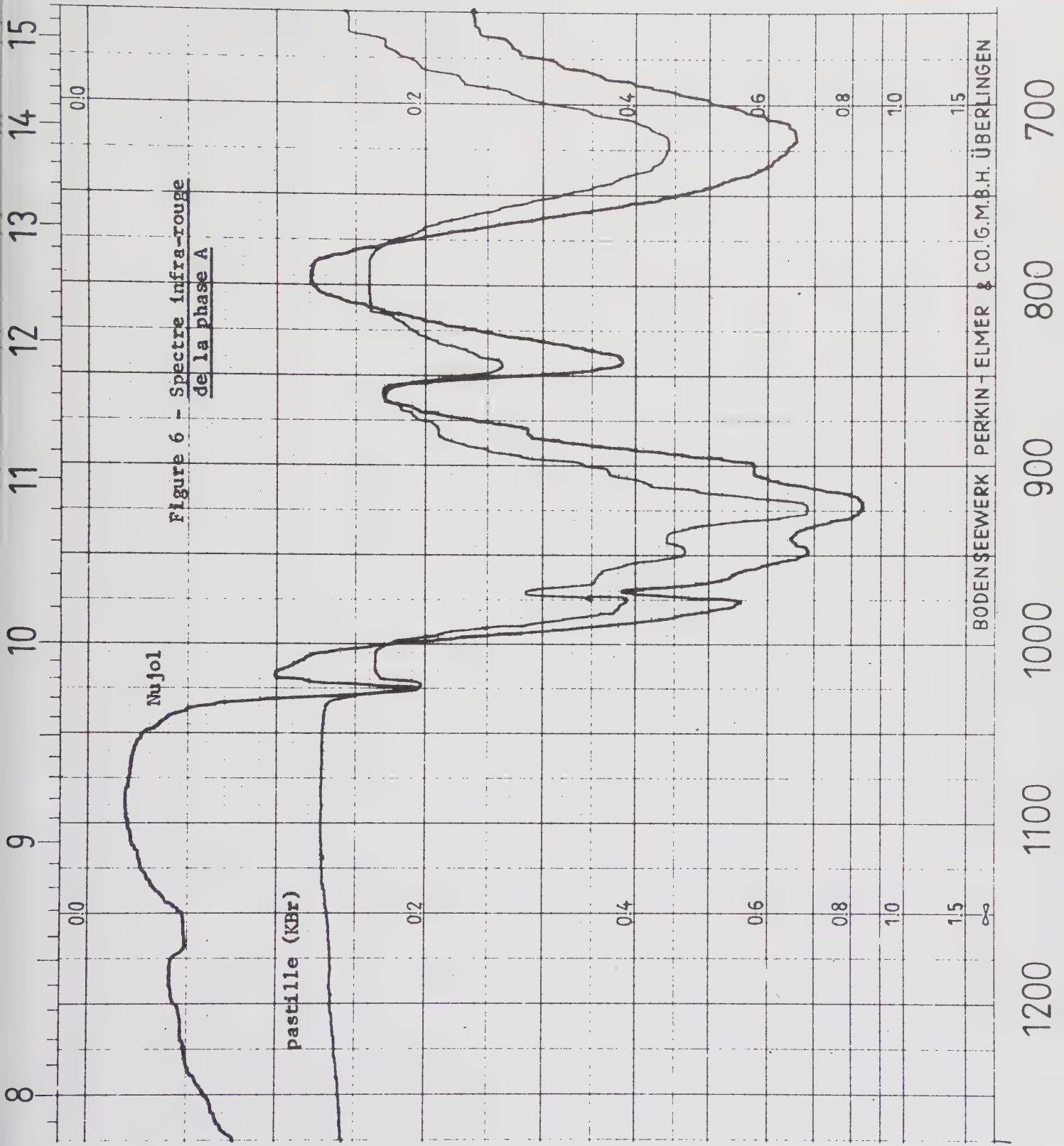
Tableau 3

Caractéristiques des catalyseurs

catalyseur	densité (g/cm ³)		surface spécifique (m ² /g)	volume po- reux total (cm ³ /g)
	grain	structurale		
V ₂ O ₅ (0)	1,71	3,35	6,4	0,29
Pd-V ₂ O ₅ (0)	1,88	3,38	8,7	0,24
V ₂ O ₅ (100 V)	1,50	3,29	11,5	0,36
Pd-V ₂ O ₅ (100 P)	1,80	3,44	5,0	0,27
V ₂ O ₅ (200 V)	2,47	3,16	9,6	0,09
Pd-V ₂ O ₅ (200 P)	2,47	3,32	15,0	0,11
Phase 200 VA	2,13	3,37	8,5	0,17
Phase 200 PA ₁	1,88	3,18	19	0,22
Phase 200 PA ₂	1,95	3,19	12,3	0,20

Figure 5 - Diagrammes de diffraction X
de V₂O₅ et de la phase A





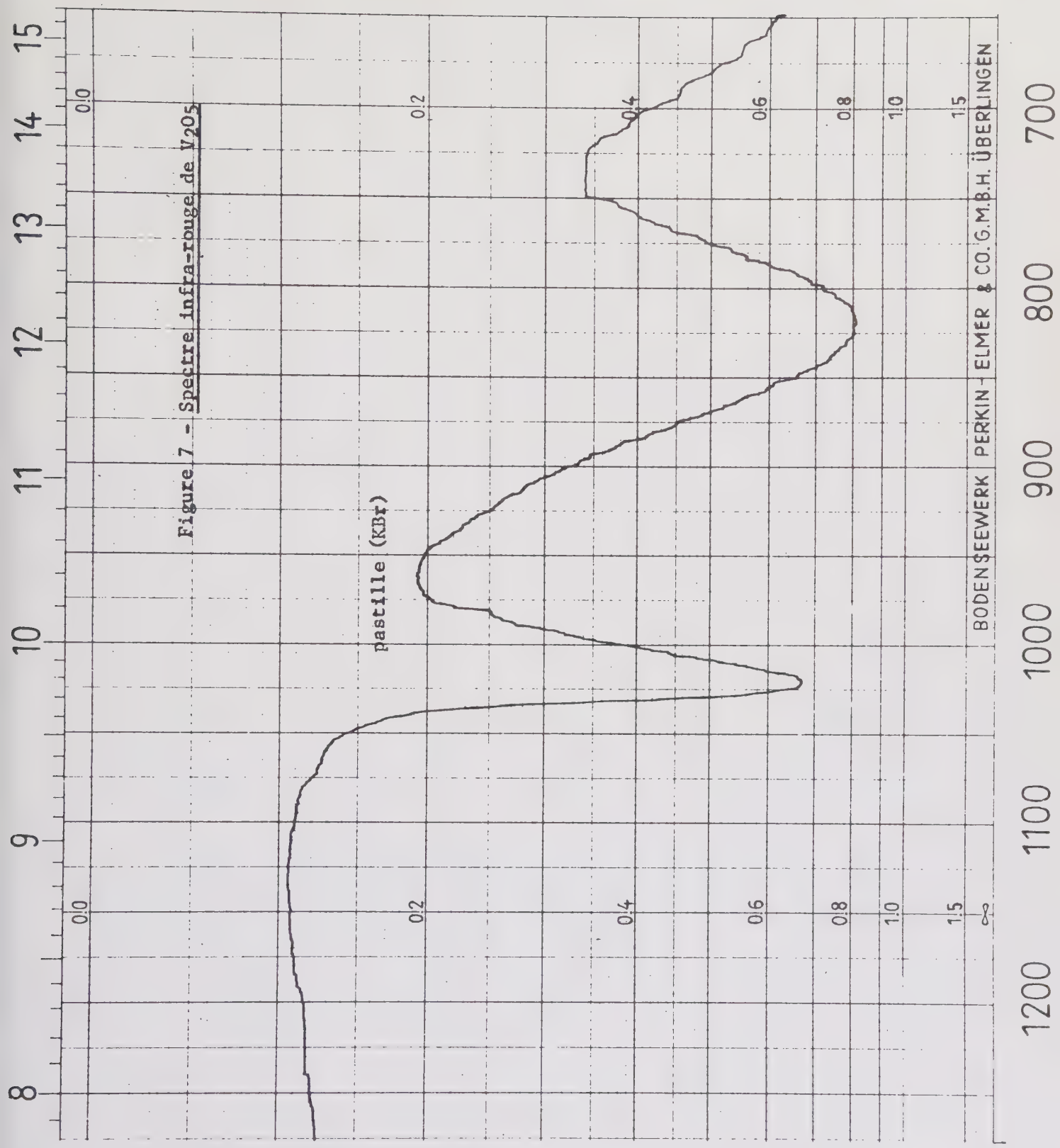


Figure 7 - Spectre infra-rouge de V₂O₅

BODENSEEWERK PERKIN - ELMER & CO. G.M.B.H. ÜBERLINGEN

CHAPITRE III

ETUDE DE LA
REACTION CATALYTIQUE

III.1. INTRODUCTION

Pour établir le mécanisme d'une réaction et déterminer les meilleures conditions d'un procédé il est nécessaire de connaître la cinétique de transformation des réactifs.

Une étude préliminaire de la cinétique courante permet de guider le choix d'un schéma réactionnel, mais l'établissement des équations de vitesse reste difficile du fait de l'avancement important de la réaction, qui implique la variation de composition du mélange réactionnel le long du lit catalytique. Il est alors nécessaire de faire l'intégration pour tout le lit, en tenant compte de l'influence possible des produits de la réaction.

Il s'avère donc indispensable de mener également cette étude dans des conditions de cinétique initiale (faible avancement) afin de rendre négligeable l'intervention des produits de la réaction et nous permettre d'établir les ordres relatifs aux divers réactifs dont la connaissance est nécessaire pour proposer un mécanisme réactionnel.

Nous avons étudié successivement les deux aspects de cette cinétique.

III.2. CINETIQUE COURANTE

Nous avons réalisé l'oxydation de l'éthylène, de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique, dans des conditions de cinétique courante. Dans le cas de l'éthylène nous avons suivi simultanément l'évolution des performances et de l'état du catalyseur en fonction du rapport C_2H_4/O_2 et du temps de contact.

III.21. Essai à blanc

Afin d'éliminer la contribution des réactions non catalytiques dans l'ensemble des résultats obtenus en présence du catalyseur, nous avons effectué une série d'expériences sans catalyseur, utilisant le réacteur avec son remplissage habituel de CSi. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

De cette série d'expériences on en déduit que seul l'acétaldéhyde est susceptible de s'oxyder en phase homogène ; il sera donc nécessaire de tenir compte de cette possibilité dans l'établissement du schéma réactionnel.

III.22. Oxydation de l'éthylène

III.221. Influence du rapport C_2H_4/O_2

A temps de contact, température et pourcentage d'eau constants ($m/D = 3$, $T = 230^\circ C$, $H_2O = 30\%$) nous avons fait varier le rapport C_2H_4/O_2 en gardant constante la somme des pourcentages $C_2H_4 + O_2 = 70\%$. Cette méthode, si elle ne permet pas de dégager l'influence de chaque gaz sur l'évolution des performances, permet de trouver rapidement le rapport C_2H_4/O_2 le plus favorable à l'obtention des plus satisfaisantes d'entre elles. Le catalyseur utilisé dans cette étude a été Pd-V₂O₅ (0,02 %)(100 P).

En fonction de la durée de l'expérience on observe, quel que soit le rapport C_2H_4/O_2 , une évolution des performances qui se stabilisent au cours du temps ; dans tous les cas ces performances sont stables après 4 heures de fonctionnement. Cette évolution correspond à une modification du catalyseur dont la couleur change ; elle a été suivie en fonction du temps, par dosage des ions V^{4+} présents dans le catalyseur. Un exemple en est donné (figure 8) qui montre que l'évolution est terminée au bout de 3 heures.

En fonction du rapport C_2H_4/O_2 , on observe en régime stationnaire une évolution parallèle des performances de la réaction (figure 9) et de

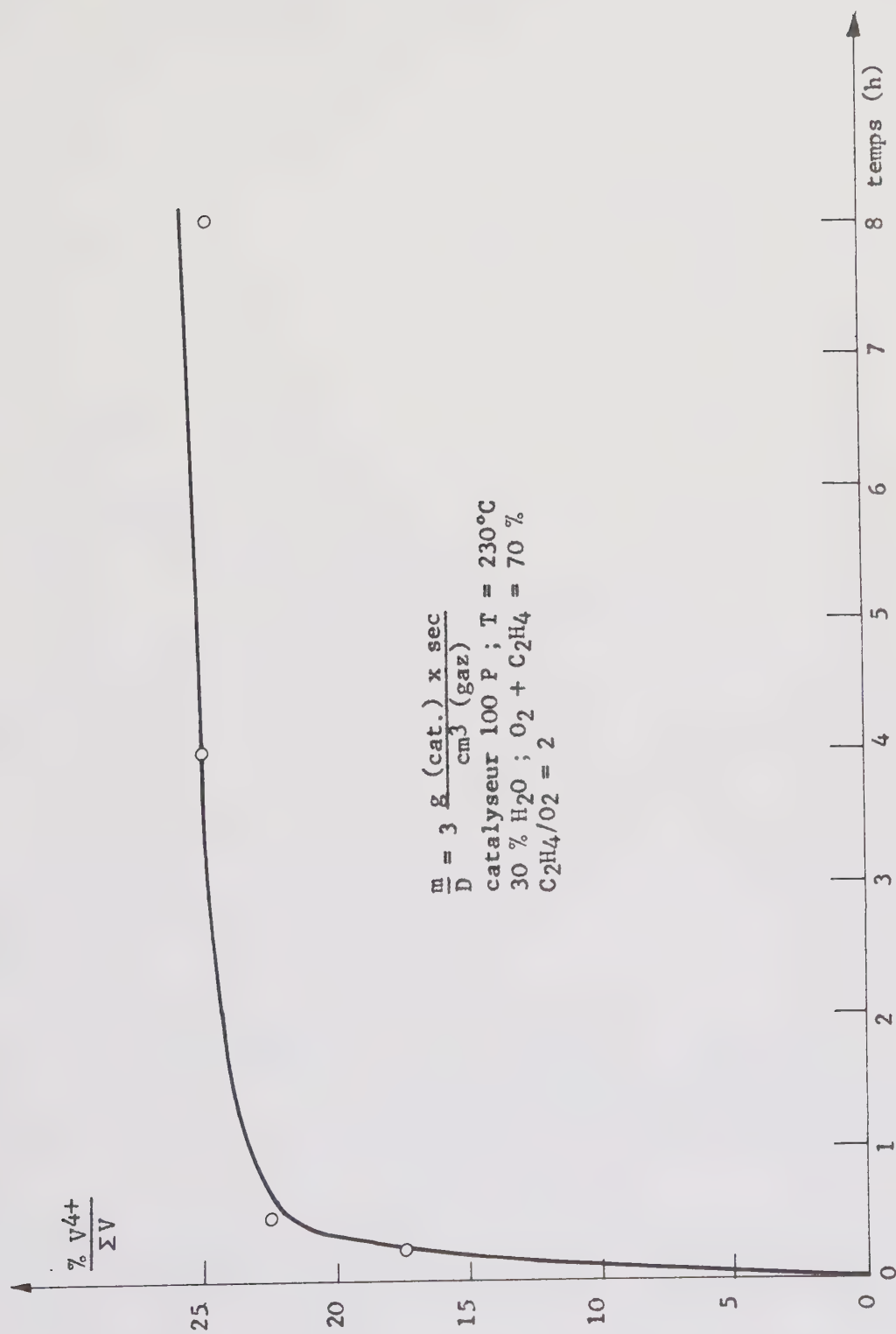


Figure 8 - Evolution de l'état du catalyseur Pd-V₂O₅ (100 P)
en fonction du temps

Figure 9 - Influence du rapport C_2H_4/O_2 sur les performances catalytiques avec $Pd-V_2O_5$ (100 P)

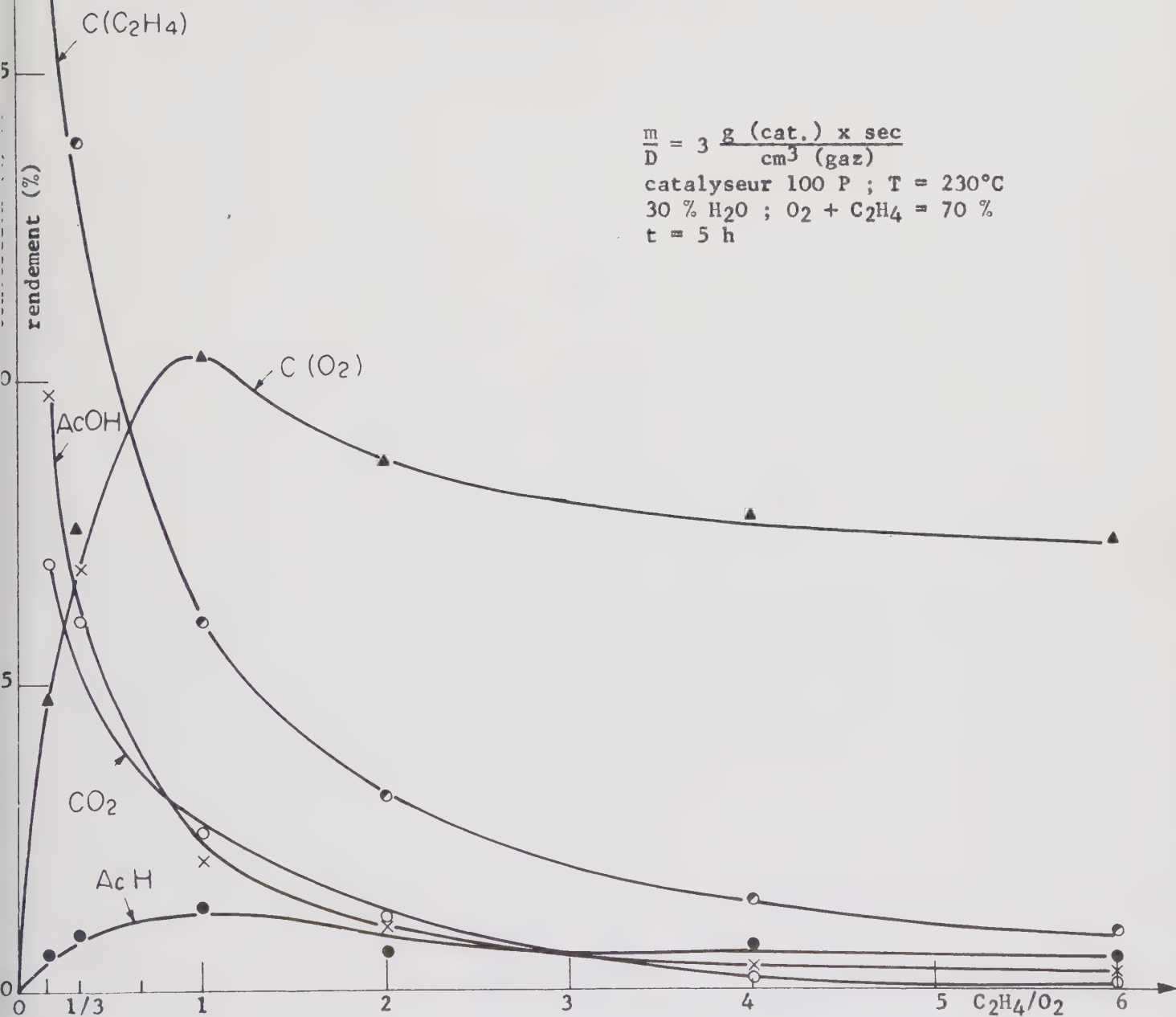


Figure 10 - Influence du rapport C_2H_4/O_2 sur la composition finale du catalyseur $Pd-V_2O_5$ (100 P)

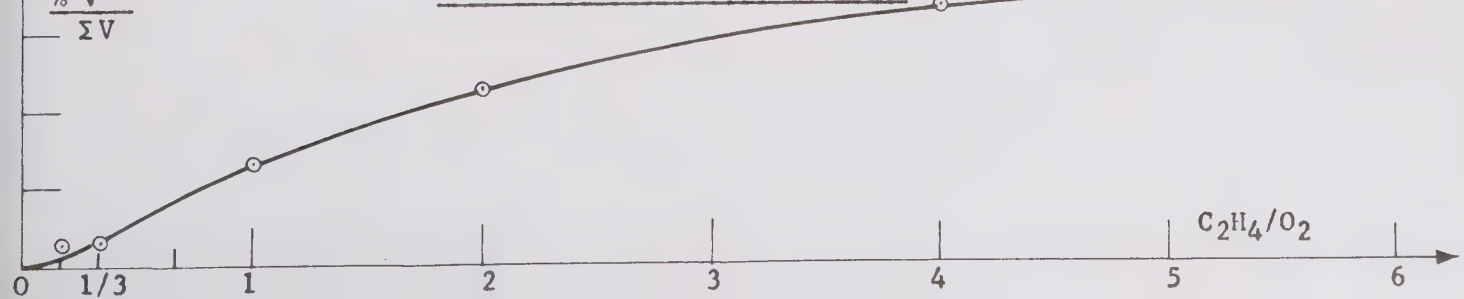


Tableau 4

Essai à blanc
Réacteur rempli de CSI

composition de la charge (% vol.)					débit total (cm ³ /mn)	T °C	C (%)				S (%)					
O ₂	C ₂ H ₄	N ₂	H ₂ O	AcH			AcOH	O ₂	C ₂ H ₄	AcH	AcOH	AcH	AcOH	CO	CO ₂	acé- tone
60	10	30				600	0	0								
60	10	—	30			100	0	0								
52,5	17,5	—	30			100	0	0								
23	47	—	30			100	0	0								
53	—	35	—	12		682	10	—	28	—	55	8,2	24	7,5	5	
53	9	26	—	12		682	10	0	28	—	55	8,2	24	7,5	5	
—	—	88	—	12		682	—	—	0							
62	—	10	26	—	2	100	0	—	—	0						

l'état du catalyseur (figure 10). L'état stationnaire de celui-ci correspond à une forme plus réduite, pour des rapports C_2H_4/O_2 plus grands.

La figure 11 présente la variation des sélectivités en fonction du rapport C_2H_4/O_2 ; elle montre que l'obtention sélective d'acide acétique n'est réalisée que pour les faibles valeurs de ce rapport. Pour des rapports C_2H_4/O_2 élevés on commence à observer la formation de CO et de CH_3COCH_3 .

Pour la suite de l'étude nous avons donc adopté un rapport C_2H_4/O_2 de 1/6, la synthèse de l'acide acétique étant notre objectif principal.

III.222. Influence du temps de contact

Nous avons fait varier le temps de contact entre 0,5 et 6 de façon à étudier son influence sur l'activité et les performances des catalyseurs V_2O_5 (0) et Pd- V_2O_5 (0,2 %)(0). Les conditions standards ont été : 10 % C_2H_4 60 % O_2 à 230°C et comme gaz diluant nous avons utilisé N_2 ou H_2O . Les résultats obtenus sont donnés sur les figures 12 à 15.

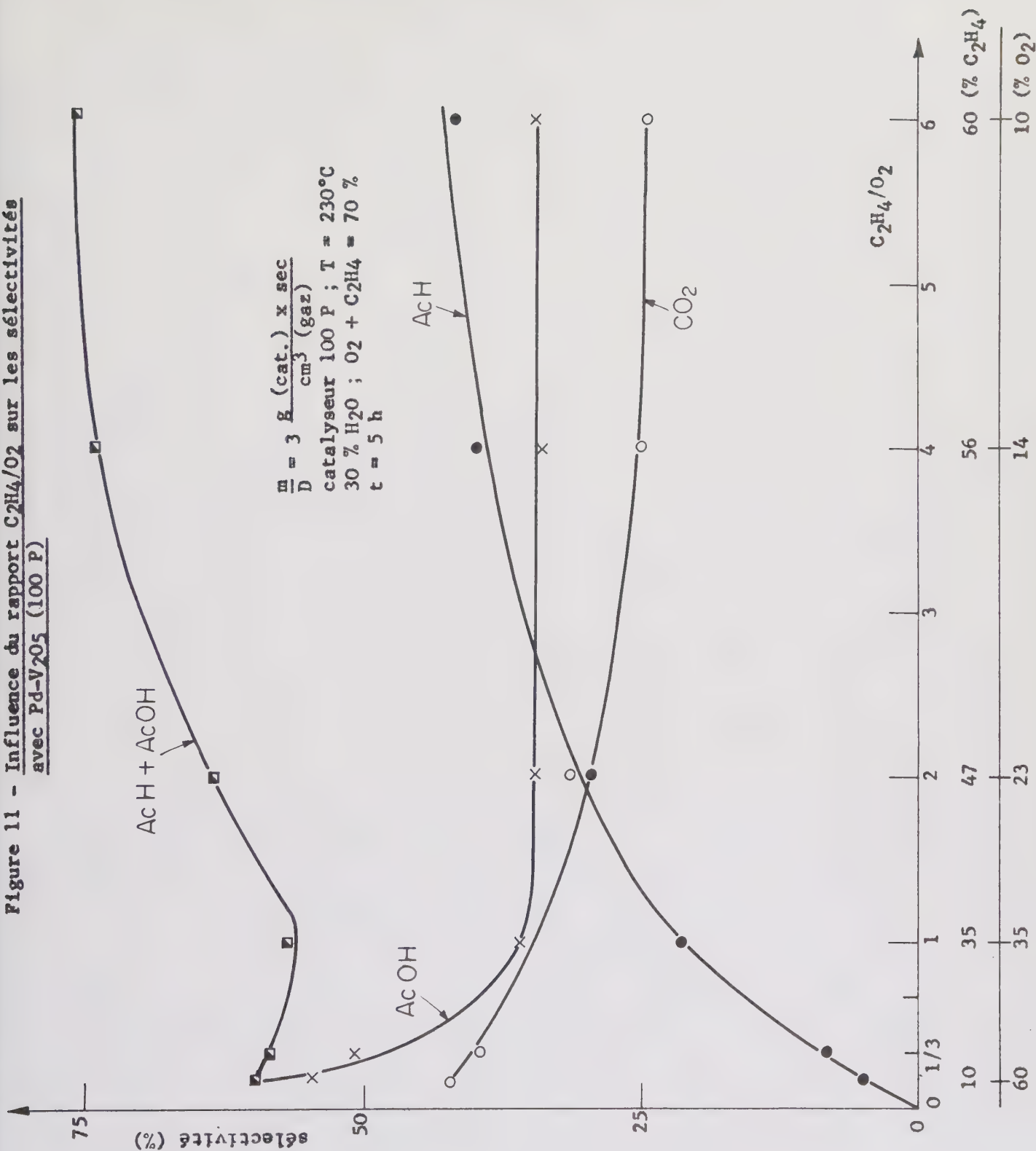
Le seul produit de dégradation observé a été CO_2 ; par ailleurs, la formation d'acide acétique s'accompagne de la formation d'acétaldéhyde dont la concentration passe par un maximum quand le temps de contact augmente.

Ces courbes mettent en évidence l'effet du palladium sur les rendements et les conversions. La comparaison des figures 12 et 14 ou 13 et 15 montre l'augmentation de conversion d'éthylène et des rendements en AcOH et CO_2 , provoqués par la présence de 0,2 % de palladium, alors que le rendement en AcH diminue plutôt.

L'addition d'eau a surtout une influence sur les sélectivités qui ont intérêt à être comparées à isoconversion, c'est-à-dire en utilisant les coordonnées rendement-conversion. Les figures 16 à 19 présentent les résultats ainsi obtenus. La sélectivité pour chaque point de la courbe du rendement est donnée par la pente de la droite en joignant l'origine et le dit point. La comparaison des figures 16 et 17 sur Pd- V_2O_5 montre que l'eau améliore nettement la sélectivité de formation d'acide acétique. La comparaison des figures 18 et 19 montre que cet effet existe également mais qu'il est moins prononcé en absence de palladium.

La présence de Pd augmente la sélectivité des produits plus oxydés (AcOH et CO_2), la sélectivité de l'acétaldéhyde étant toujours moins bonne avec que sans palladium.

Figure 11 - Influence du rapport C_2H_4/O_2 sur les sélectivités avec $Pd-V_2O_5$ (100 P)



Figures 12 à 15 - Influence du temps de contact sur les performances catalytiques avec $V_2O_5(o)$ et $Pd-V_2O_5(o)$

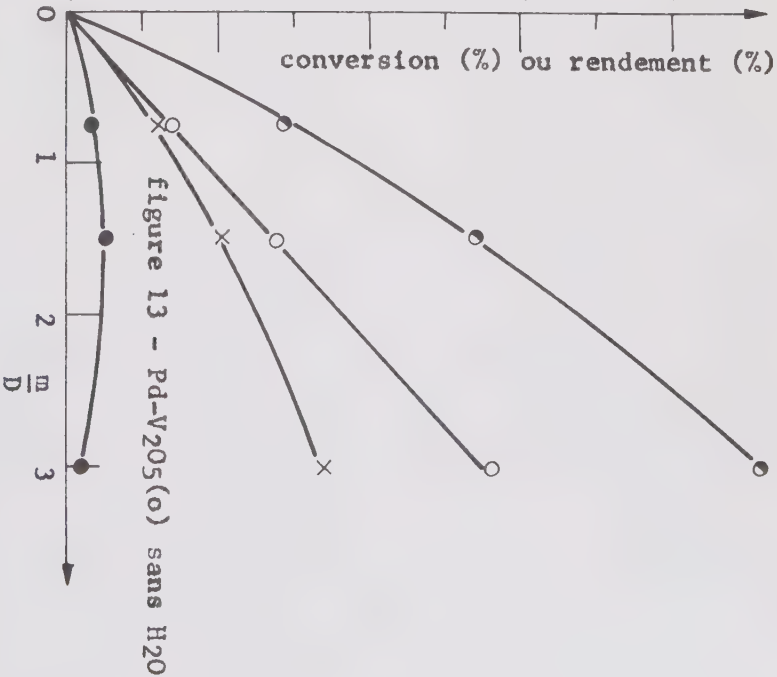
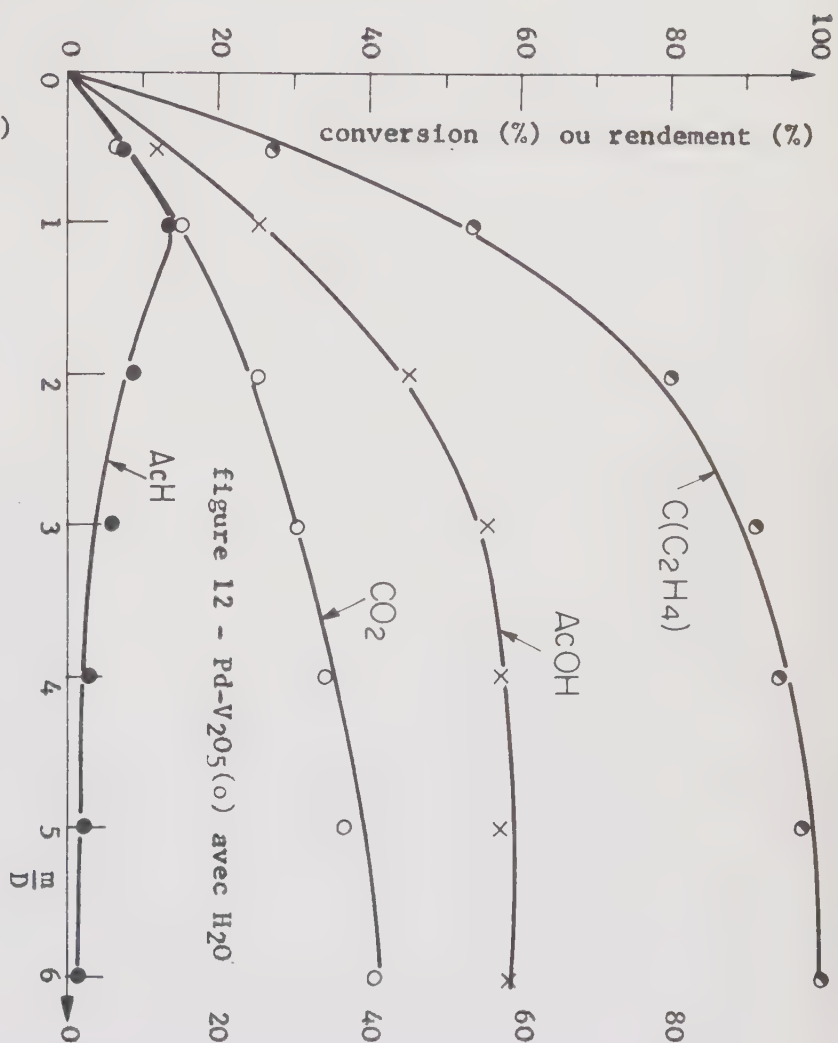
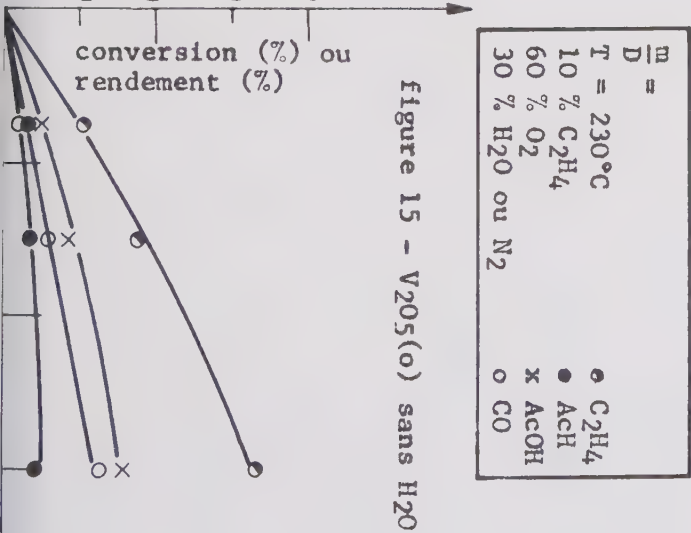
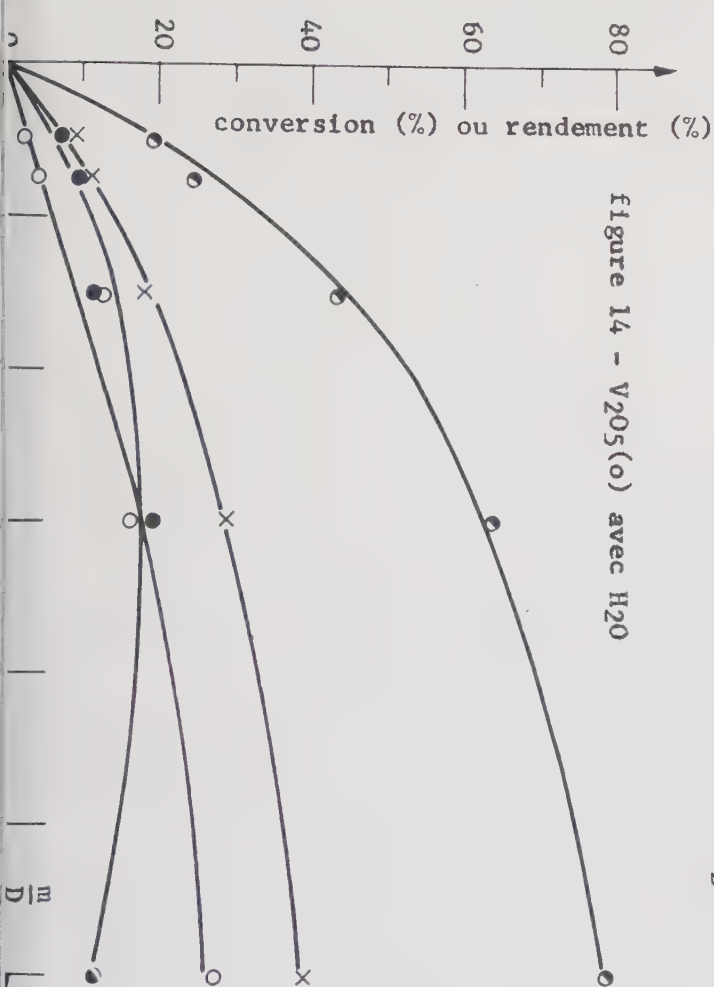
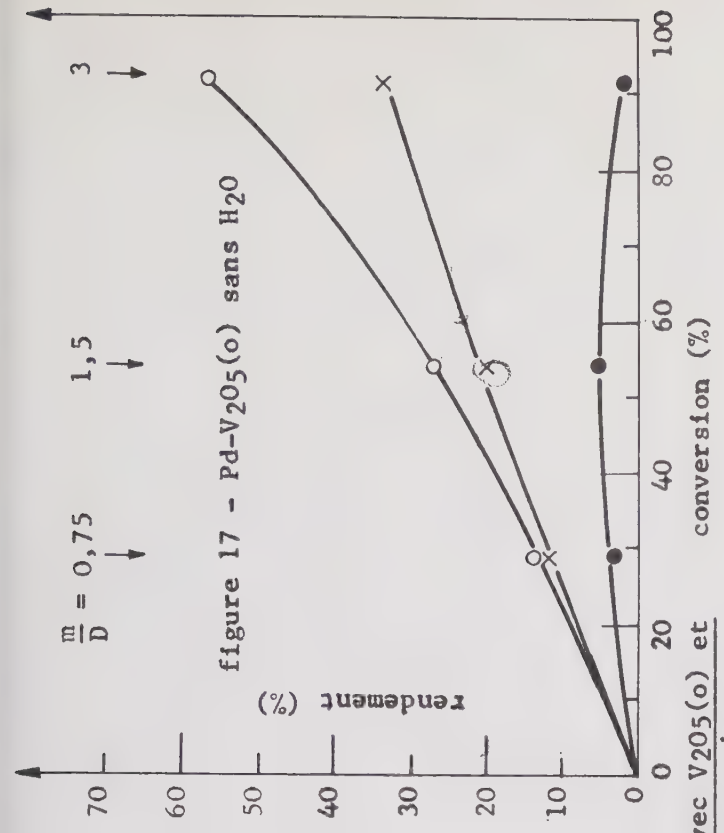
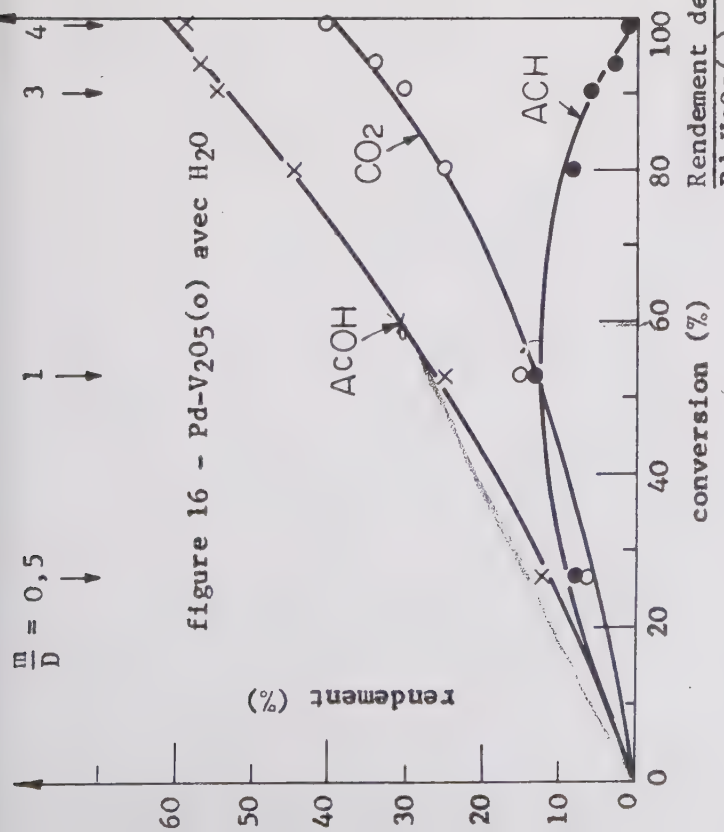


figure 14 - $V_2O_5(o)$ avec H_2O



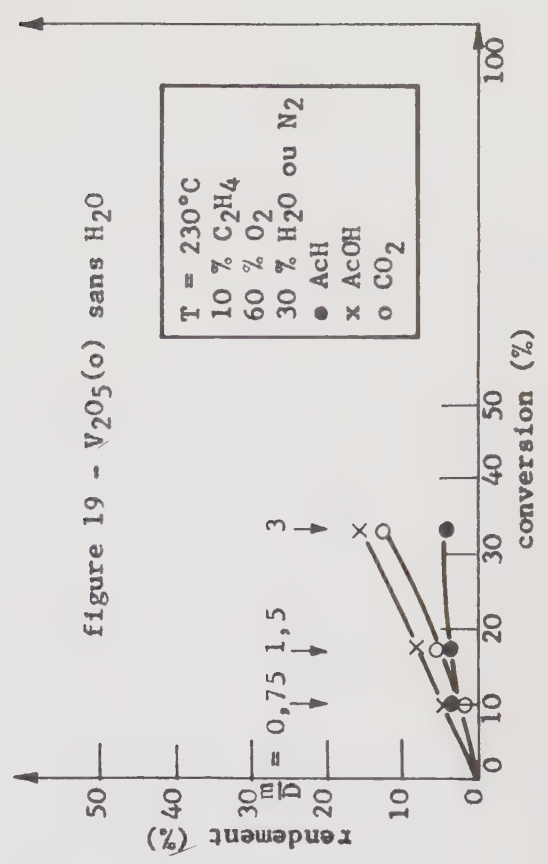
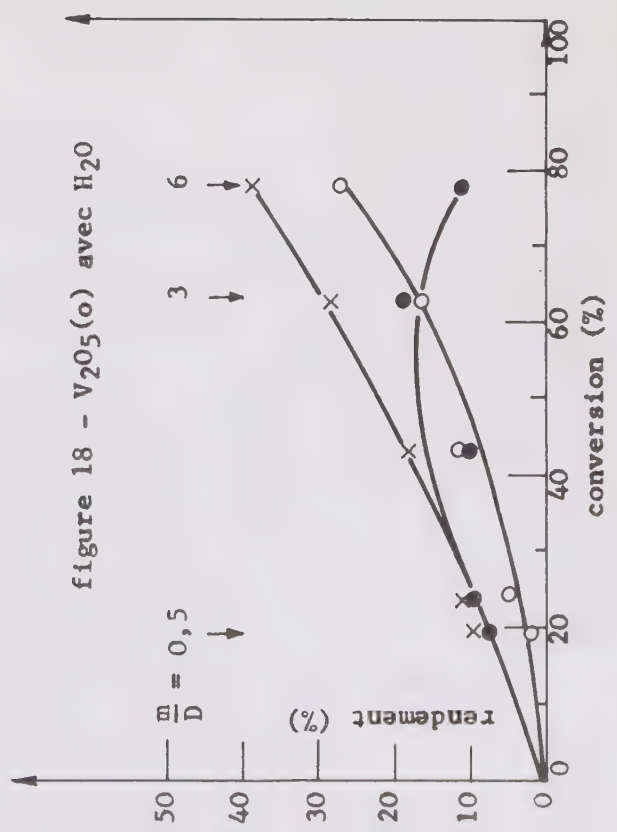
$\frac{m}{D} =$
 $T = 230^\circ C$
 10 % C_2H_4
 60 % O_2
 30 % H_2O ou N_2

● C_2H_4
 ● AcH
 x AcOH
 o CO



Figures 16 à 19

Rendement de produits formés avec V₂O₅(o) et Pd-V₂O₅(o) en fonction de la conversion pour différents temps de contact



Le maximum qu'on observe toujours pour le rendement en acétaldéhyde en fonction de m/D conduit à envisager l'existence d'un processus consécutif pour la voie d'accès à l'acide acétique. Ce maximum correspond à des temps de contact plus petits en présence de Pd.

Ce processus consécutif est confirmé par l'étude de l'évolution du rapport des rendements en différents produits en fonction du temps de contact ; cette évolution est présentée dans les figures 20 à 23 pour les rapports P_{CO_2}/P_{AcH} , P_{CO_2}/P_{AcOH} et P_{AcOH}/P_{AcH} . Pour des réactions consécutives ces rapports doivent augmenter avec le temps de contact (22). C'est ce qu'on observe pour les courbes de $AcOH/AcH$ et de CO_2/AcH , notamment en présence de palladium. Le rapport $CO_2/AcOH$ n'augmente que légèrement en fonction du temps de contact, ce qui met en évidence que, dans nos conditions expérimentales, le CO_2 formé provient principalement de la dégradation de l'acétaldéhyde.

III.23. Oxydation de l'acétaldéhyde

Pour vérifier l'intervention éventuelle de l'acétaldéhyde en tant qu'intermédiaire dans l'oxydation catalytique de l'éthylène en acide acétique, nous avons réalisé directement l'oxydation de l'acétaldéhyde dans les conditions suivantes : Pd- V_2O_5 (0,02 %) (200 P), $T = 230^\circ C$, $m/D = 3$, $O_2 = 60\%$, $AcH = 10\%$, $H_2O = 30\%$.

Les résultats obtenus figurent sur le tableau 5 et, comparés à l'expérimentation à blanc, montrent que, bien que l'oxydation d'acétaldéhyde en phase homogène soit possible (tableau 4), la contribution catalytique est nettement supérieure.

Tableau 5

Oxydation catalytique de l'acétaldéhyde

catalyseur 200 P ; $T = 230^\circ C$; $m/D = 3$ g(cat.).sec/cm³(gaz)
 $O_2 = 60\%$; $AcH = 10\%$; $H_2O = 30\%$

temps (h)	C (%)	S (%)	
		AcOH	CO ₂
2	100	46	54

Le catalyseur dosé à la fin de l'expérience contient 6 % V^{+4} .

III.24. Oxydation de l'acide acétique

De façon à préciser toutes les étapes du mécanisme de l'oxydation catalytique de l'éthylène nous avons étudié l'oxydation de l'acide acétique, sur $\text{Pd-V}_2\text{O}_5(0,02 \%) (200 \text{ P})$ dans les conditions suivantes : $T = 230^\circ\text{C}$, $m/D = 3$, débit total de gaz = $100 \text{ cm}^3/\text{mn}$, 60 % O_2 , 38 % N_2 et 2 % AcOH . La conversion de l'acide a été de 25 %. Le CO_2 est le seul produit détecté de la réaction. L'état du catalyseur ne s'est pas modifié pendant la réaction ($t = 2$ heures).

III.25. Hypothèse d'un schéma réactionnel

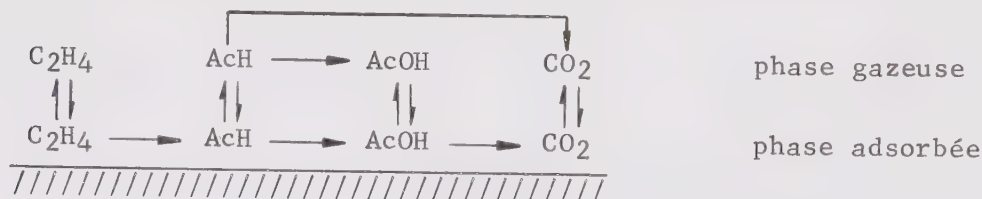
Les résultats précédents montrent que la première étape d'oxydation de l'éthylène sur le catalyseur conduit à la formation d'acétaldéhyde, qui se transforme en acide acétique, simultanément en phase homogène et sur le catalyseur. L'acide acétique formé se dégrade partiellement en CO_2 sur le catalyseur sans modifier celui-ci.

L'existence d'une tangente initiale non nulle pour la courbe de rendement en AcOH en fonction du temps de contact (figures 12 à 15) implique un schéma consécutif en phase adsorbée du "type rateau" (37) dans lequel le composé intermédiaire AcH peut évoluer selon deux voies :

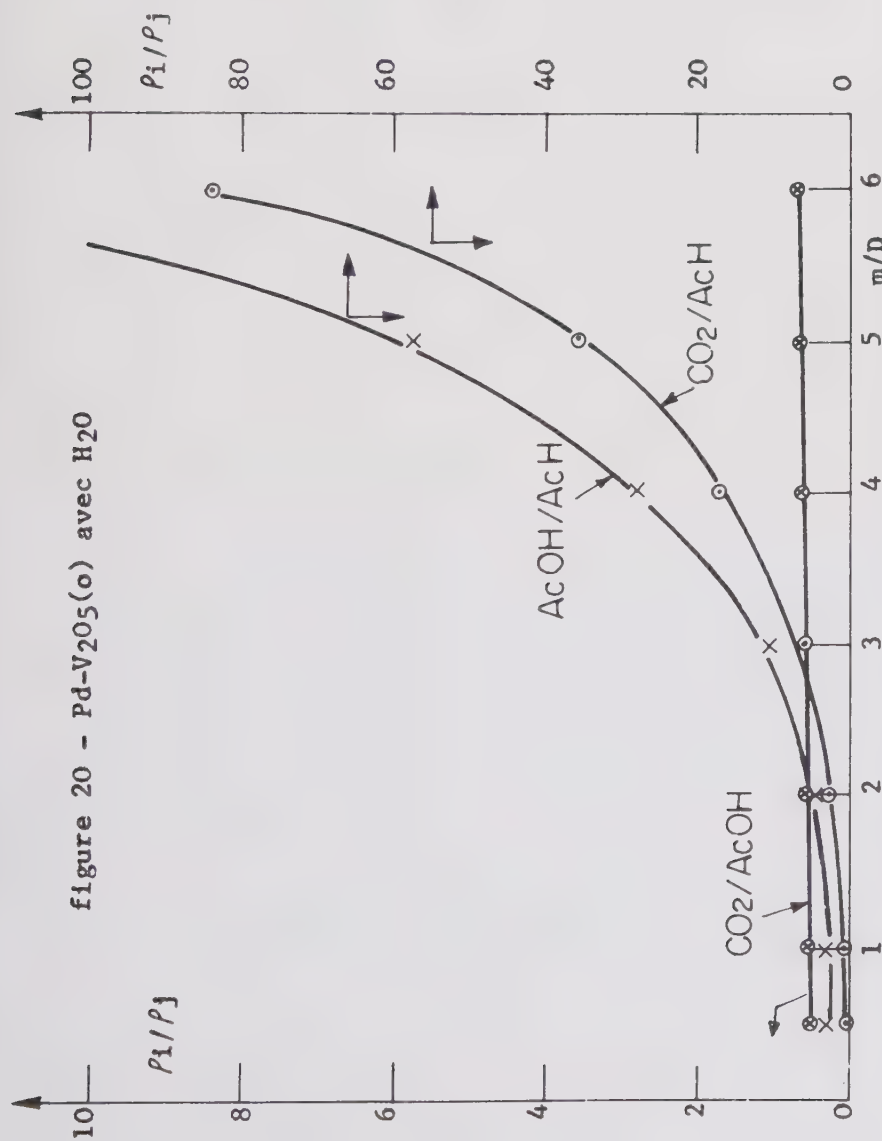
- . soit une oxydation consécutive en phase adsorbée pour donner AcOH adsorbé, puis gazeux.
- . soit une désorption vers la phase gazeuse.

Ceci explique l'apparition simultanée d'acétaldéhyde et d'acide acétique dans la phase gazeuse.

Le schéma réactionnel d'oxydation de l'éthylène serait ainsi :



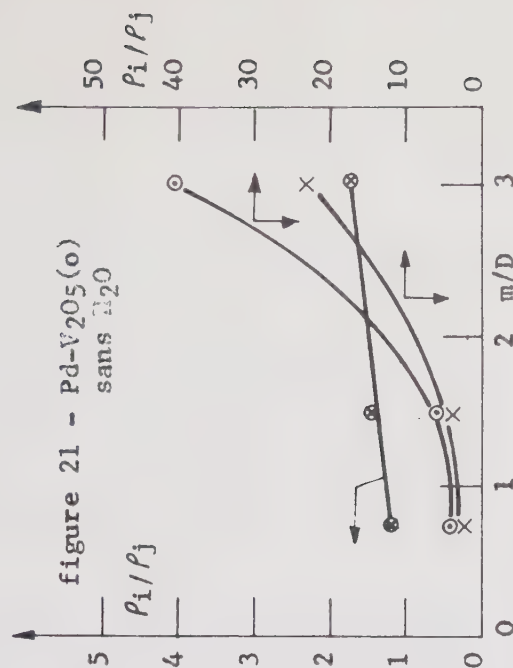
Les voies $\text{AcH} \rightarrow \text{AcOH}$ et $\text{AcH} \rightarrow \text{CO}_2$ en phase gazeuse correspondent aux possibilités de réaction en phase homogène mises en évidence par l'expérimentation à blanc.



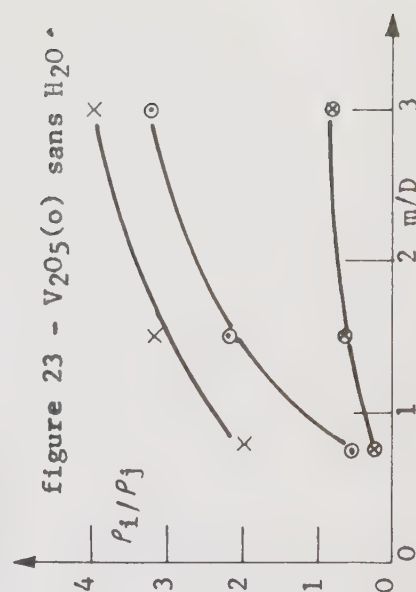
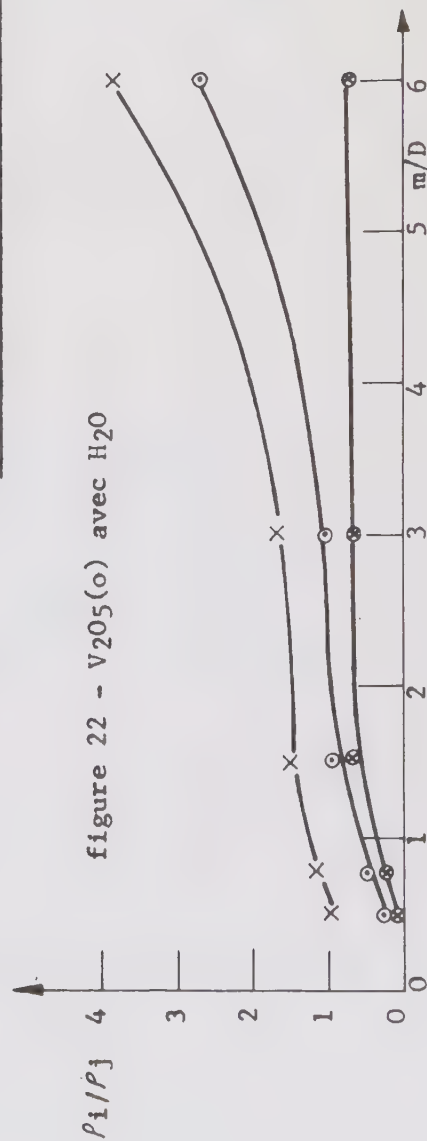
$$\frac{m}{D} = \frac{g(\text{cat.}) \times \text{sec}}{\text{cm}^3(\text{gaz})}$$

10 % C₂H₄
 60 % O₂
 30 % H₂O ou N₂

T = 230°C
 ○ = CO₂/AcH
 ⊗ = CO₂/AcOH
 x = AcOH/AcH



Figures 20 à 23 - Influence du temps de contact sur le rapport de rendement des produits formés avec V₂O₅(o) et Pd-V₂O₅(o)



III.26. Conclusions sur la cinétique courante

- i. L'adjonction de palladium au pentoxyde de vanadium et l'introduction d'eau avec le mélange réactionnel se traduit par des modifications importantes des performances. Le Pd augmente considérablement l'avancement de la réaction au profit des produits plus oxydés, en augmentant la vitesse globale du processus consécutif, et l'eau améliore notablement la sélectivité en produits nobles.
- ii. Un rapport C_2H_4/O_2 élevé et un temps de contact faible sont favorables à la formation d'acétaldéhyde. Pour l'acide acétique les conditions optimales sont : rapport C_2H_4/O_2 entre 1/3 et 1/6 et m/D entre 3 et 6.
- iii. Catalyseur et performances évoluent en fonction de la durée de la réaction vers un état stationnaire qui dépend du rapport C_2H_4/O_2 .
- iv. Il semble bien établi que la réaction s'effectue suivant un mécanisme consécutif en phase adsorbée ; mécanisme du "type rateau". Il est possible que AcH s'oxyde parallèlement en phase homogène pour donner AcOH et CO_2 .

III.3. CINETIQUE INITIALE

La cinétique courante ayant montré que le catalyseur évoluait entre les deux phases V_2O_5 et A et qu'il était parfois constitué d'un mélange de ces deux phases, la cinétique initiale a été étudiée à partir de chacune d'elles, en examinant à la fois l'évolution des réactifs et celle du catalyseur, afin de préciser le parallélisme observé entre l'évolution des performances et celle de l'état du catalyseur et d'établir les expressions des lois cinétiques régissant les réactions. La différence notable d'activité trouvée entre les phases réduites et oxydées, nous a conduit à prendre comme conditions standards :

- . 60 % O_2 , 10 % C_2H_4 et 30 % N_2 , $T = 250^\circ C$
- . pour les phases oxydées : m/D = 0,25
- . pour les phases réduites : m/D = 1

III.31. Accès à l'état stationnaire

Nous avons réalisé une série d'expériences dont la durée a varié entre 1 et 7 heures. Chaque expérimentation a été effectuée avec une nouvelle charge de catalyseur ; à la fin de chaque manipulation la teneur en V^{4+} a été déterminée dans la charge totale. De cette façon, nous avons suivi l'évolution des performances parallèlement à celles de l'état d'oxydation moyen du catalyseur. Les résultats correspondent aux figures 24 à 31. Que l'on parte d'une phase oxydée ou d'une phase réduite, on vérifie l'existence d'un parallélisme entre les deux évolutions.

Dans le cas des phases oxydées, l'état stationnaire est atteint après 2 ou 3 heures de fonctionnement. Celui du catalyseur correspond à une teneur en V^{4+} de l'ordre de 2 % ; dans les conditions expérimentales utilisées, le catalyseur travaille donc sous une forme oxydée. Les performances catalytiques restent stables après 3 heures de fonctionnement.

Avec les phases réduites, après 7 heures de réaction on observe encore une évolution des performances et parallèlement de l'état du catalyseur ; celui-ci ne se trouve donc pas encore dans l'état stationnaire.

Cet ensemble de résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

- i. Comparaison entre les activités des phases oxydées et réduites. Les catalyseurs réduits, phases A, se montrent moins actifs que les formes oxydées mais leur activité croît au fur et à mesure que ces phases s'oxydent. L'évolution très lente de ce phénomène au cours du temps n'a pas permis d'atteindre l'état stationnaire et de voir s'il était le même que celui obtenu à partir des phases oxydées.

Si l'on veut étudier correctement la cinétique initiale il faudra toujours vérifier que l'on a atteint l'état stationnaire des performances et du catalyseur. Pour cette raison, la cinétique initiale sera faite à partir des phases oxydées qui atteignent vite l'état stationnaire.

- ii. Influence du palladium. La comparaison des figures 24 et 28 met à nouveau en évidence, lorsqu'on part des phases oxydées, l'augmentation des performances apportée par l'addition de palladium : la conversion de l'éthylène passe de 0,9 à 11 % et le rendement en $AcOH$ passe de 0,4 à 4 %. Les sélectivités restent à peu près les mêmes.

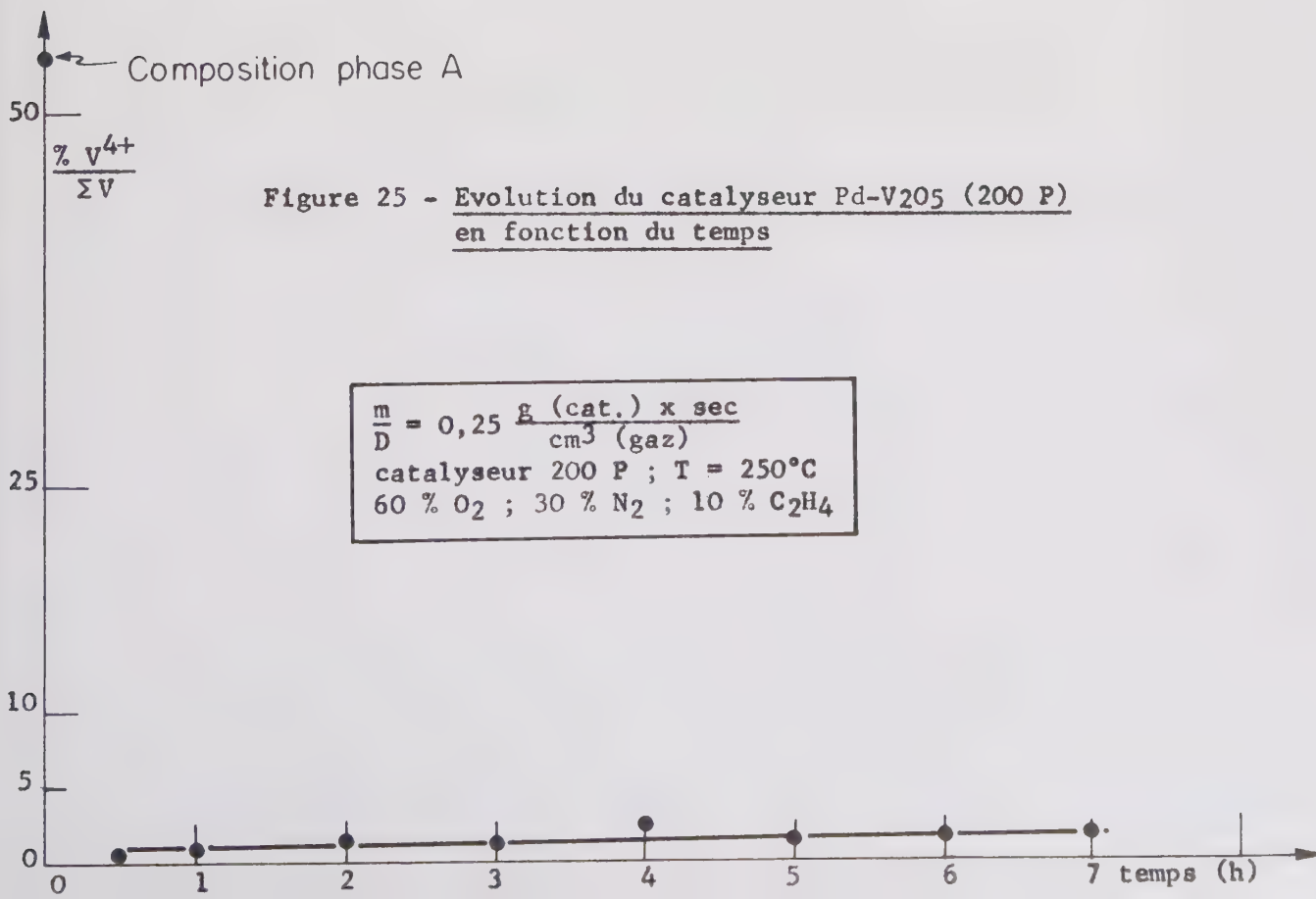
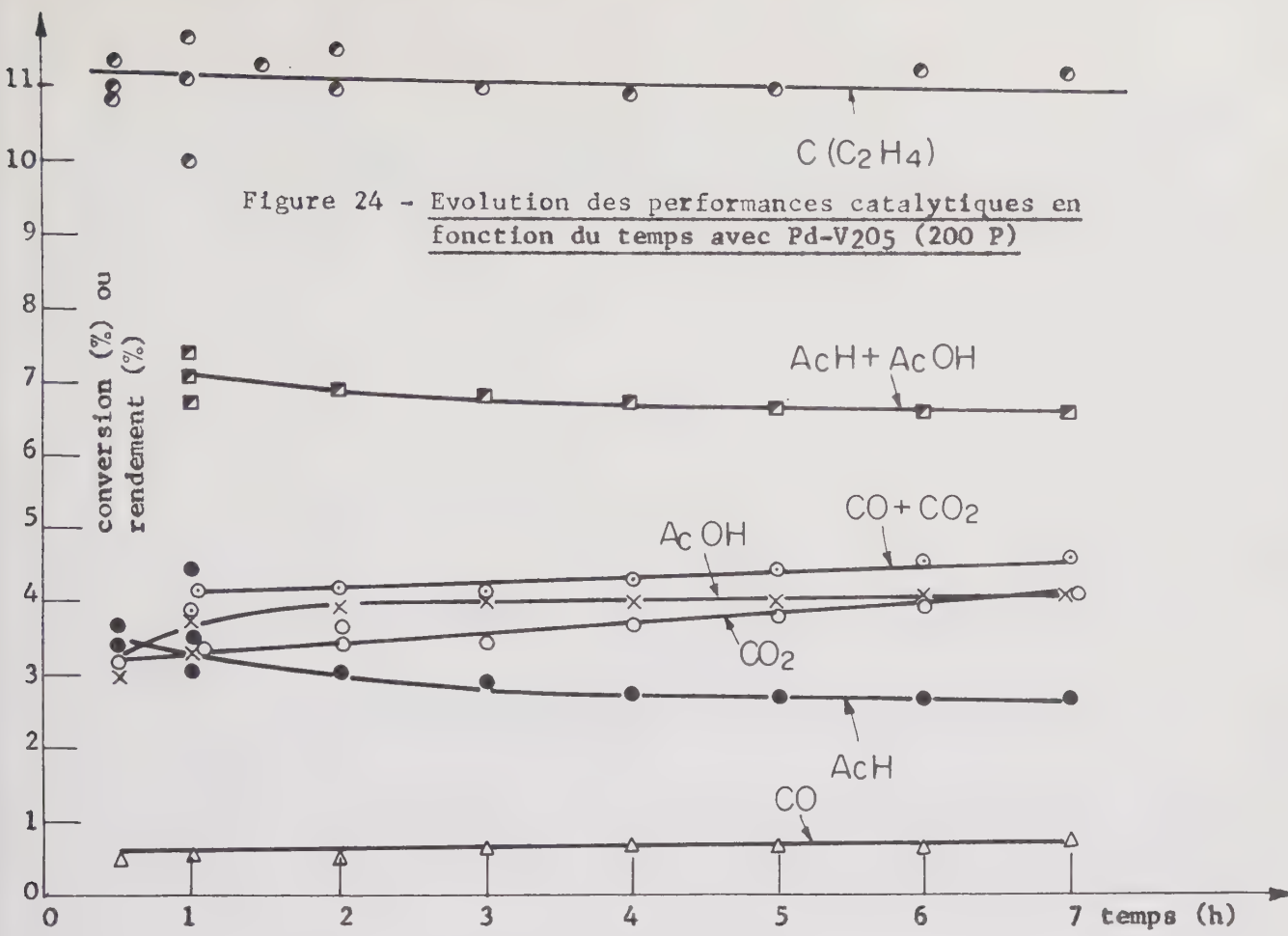


Figure 26 - Evolution des performances catalytiques en fonction du temps avec la phase A (ex. Pd-V₂O₅)

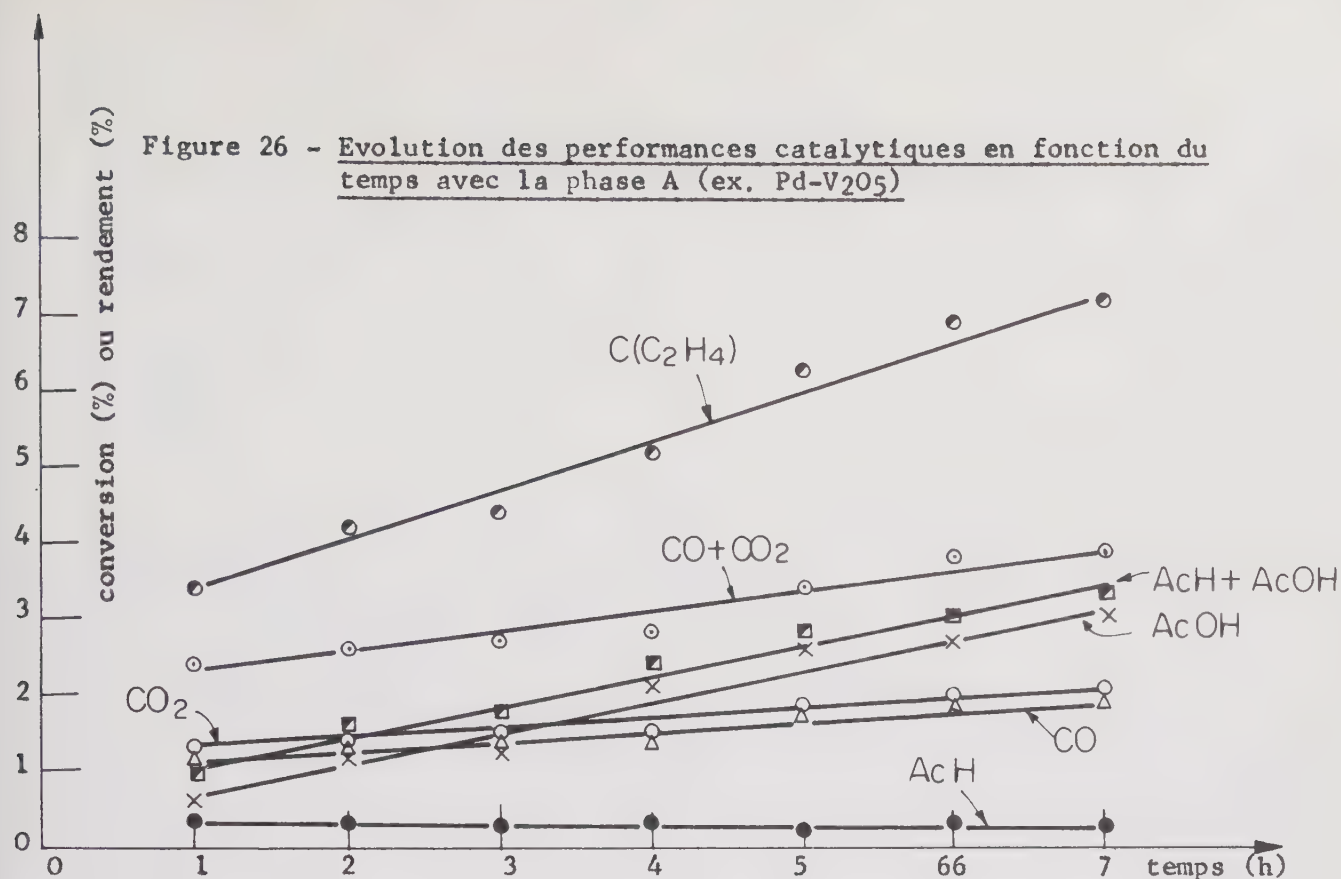


Figure 27 - Evolution de la phase A (ex. Pd-V₂O₅) en fonction du temps

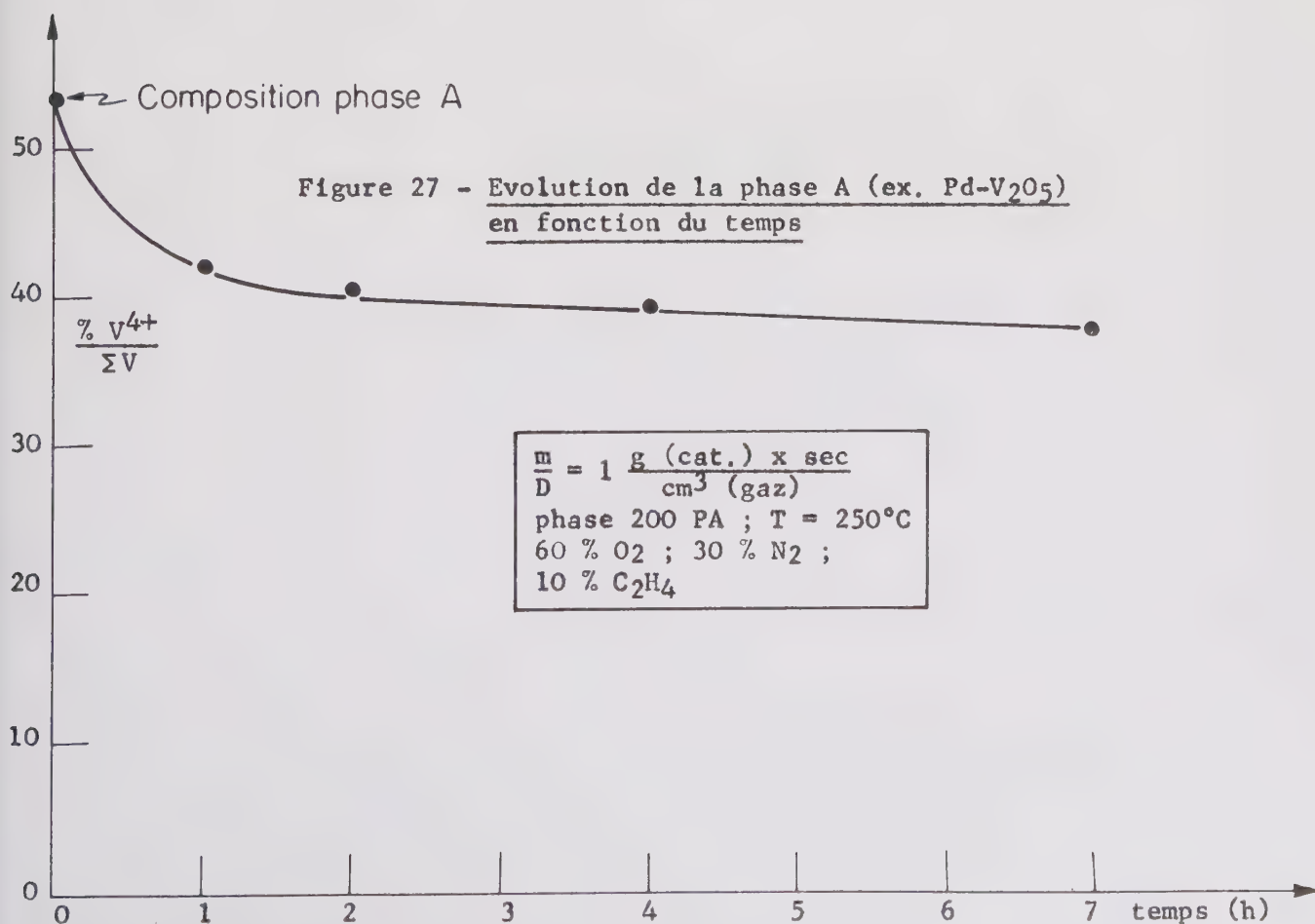


Figure 28 - Evolution des performances catalytiques en fonction du temps avec V₂O₅ (200 V)

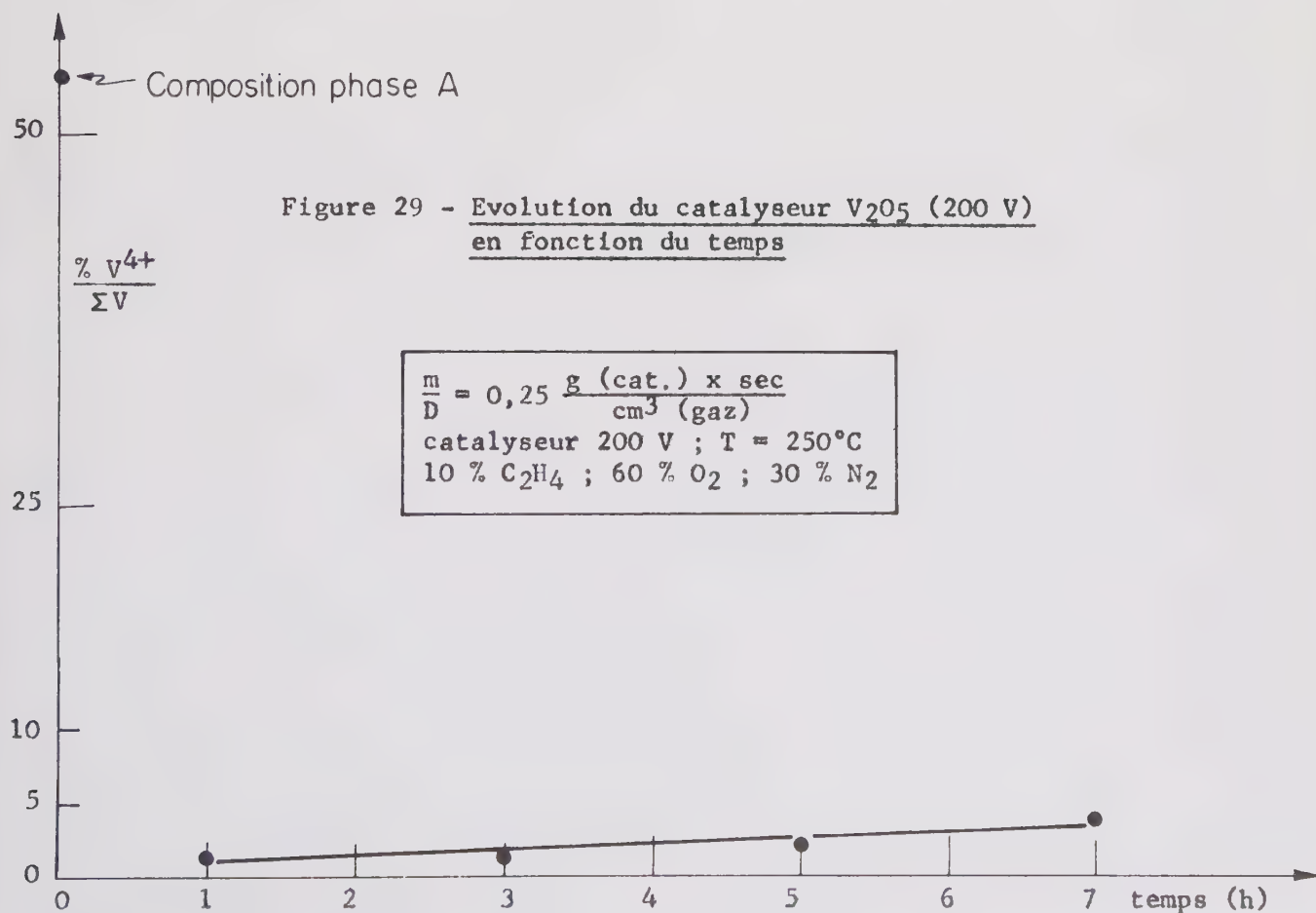
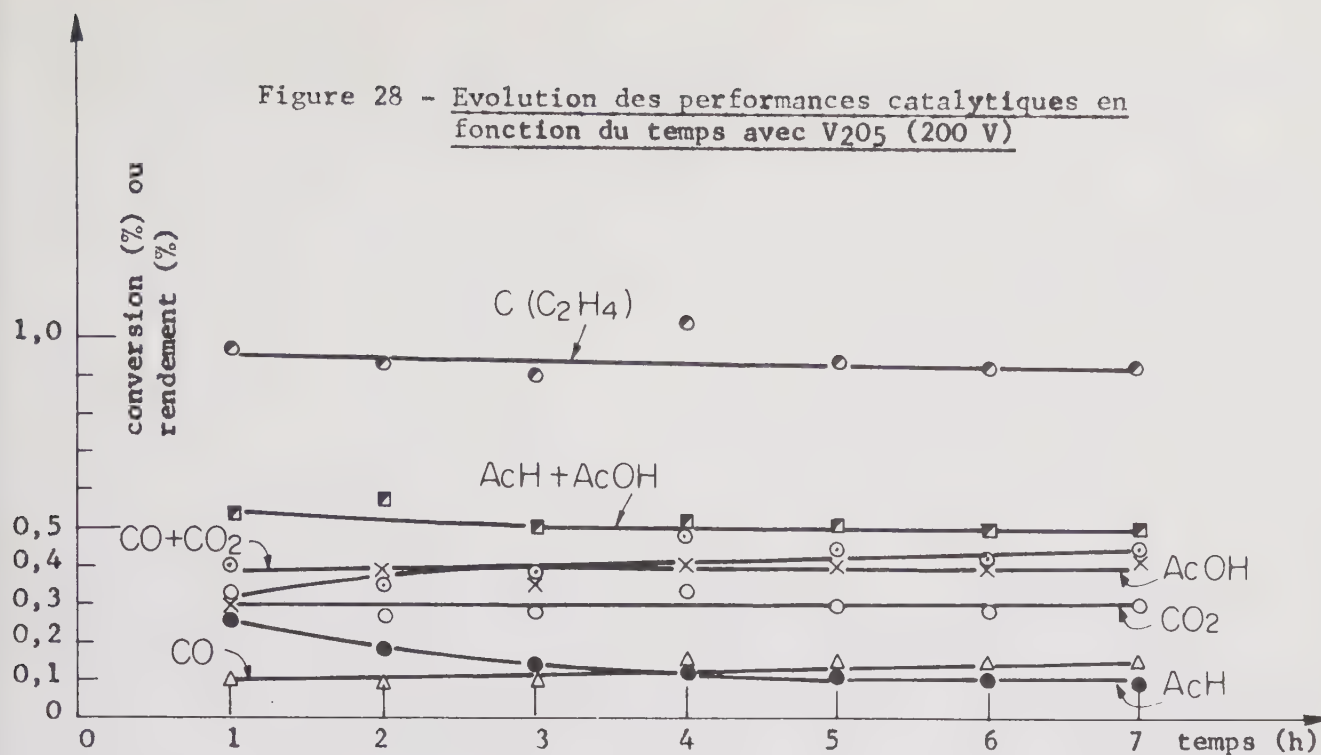
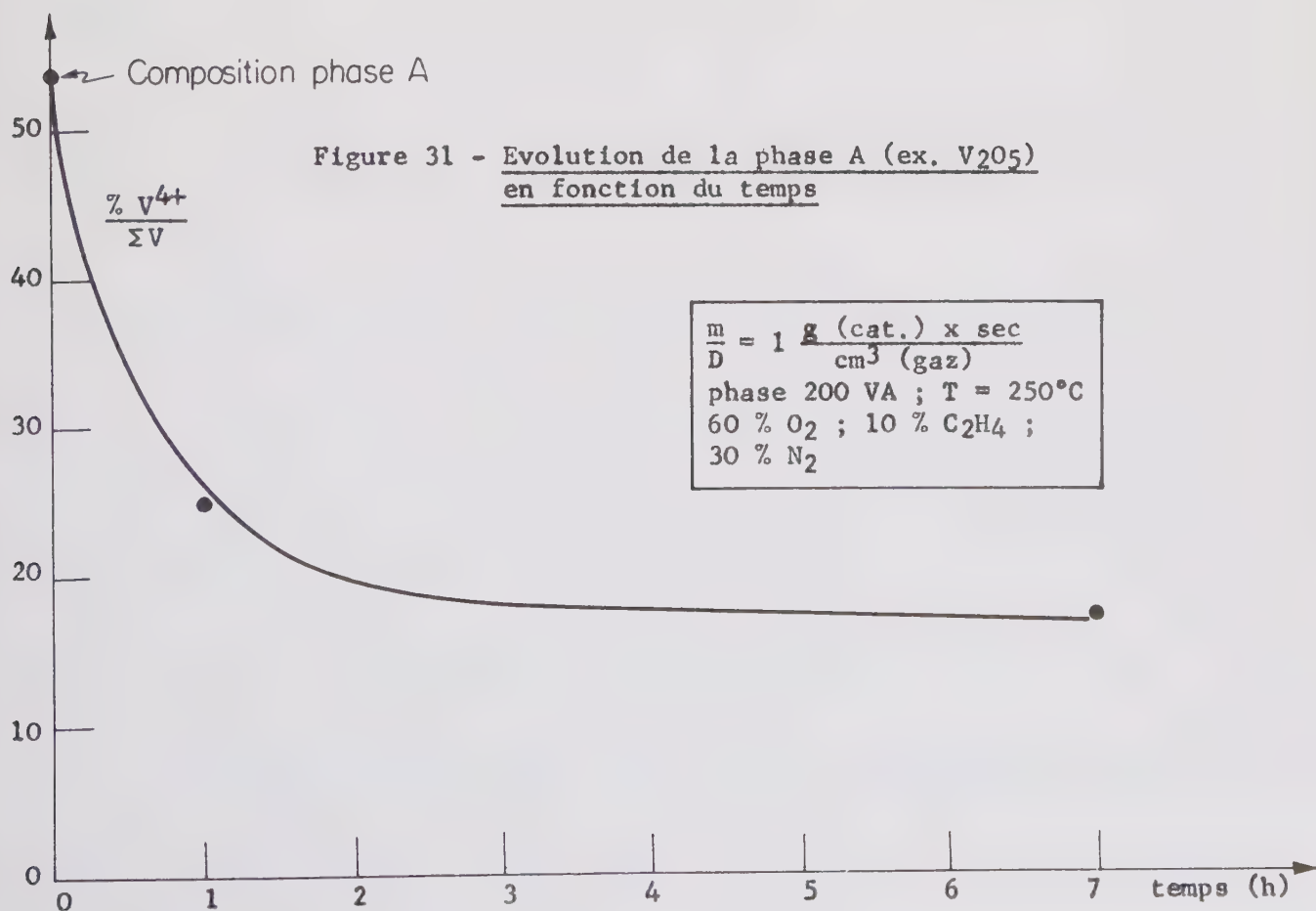
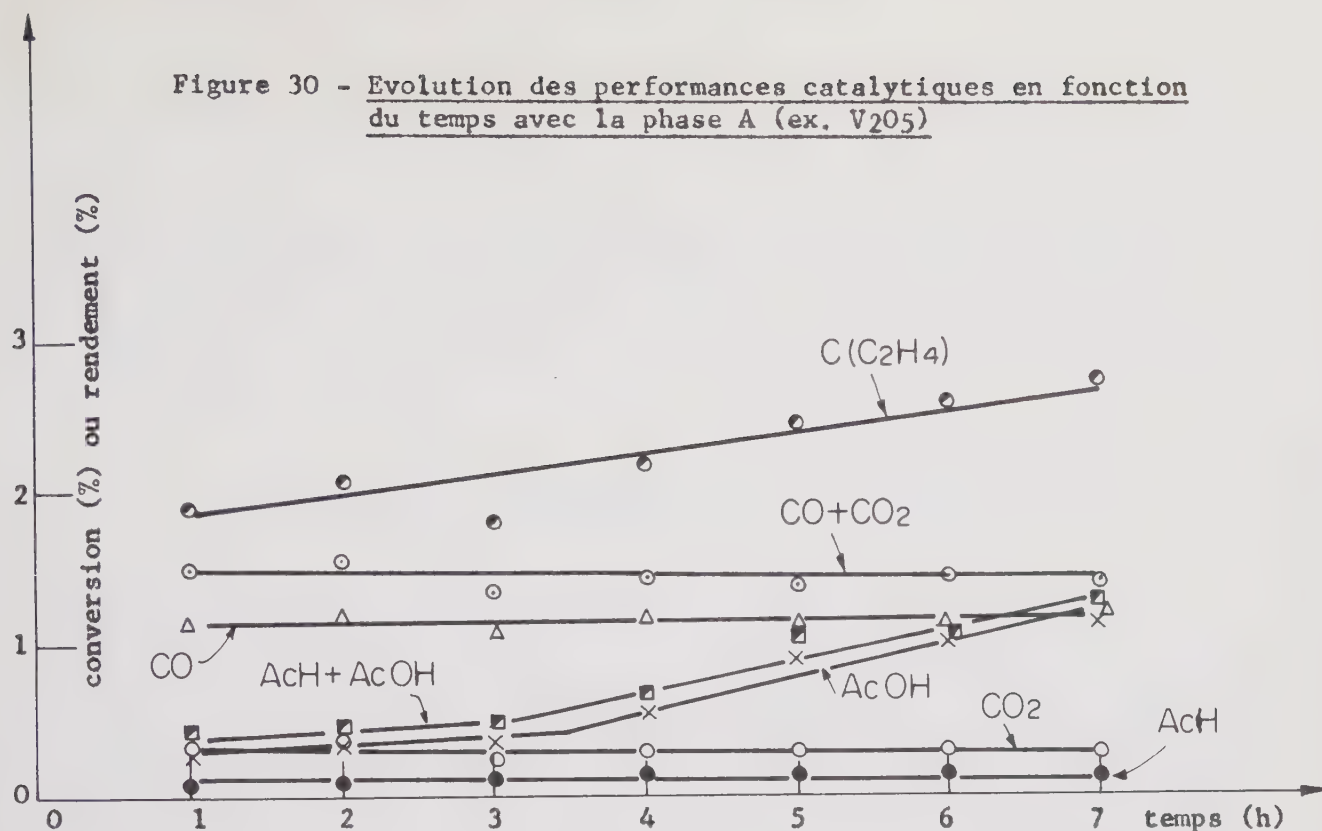


Figure 30 - Evolution des performances catalytiques en fonction du temps avec la phase A (ex. V₂O₅)



Lorsqu'on part des phases A l'influence bénéfique du palladium est beaucoup moins sensible et d'autant plus difficile à caractériser que les performances ne sont pas encore stabilisées en 7 heures de marche (figures 26 et 30). Au bout de ces 7 heures cependant la conversion en éthylène et le rendement en produits nobles passent respectivement de 2,3 à 7 % et de 1,3 à 3 % sous l'effet du palladium.

III.32. Etude de la cinétique initiale sur Pd-V₂O₅

III.321. Influence de la pression partielle d'éthylène

Nous avons étudié la réaction sur Pd-V₂O₅ (0,02 %)(200 P) à 250°C en prenant pour m/D = 0,25 et en gardant constante la pression partielle d'oxygène (0,6 atm). Dans ces conditions nous avons fait varier la pression partielle d'éthylène entre 0 et 0,4 atm, le gaz inerte utilisé étant de l'azote. Les mesures ont été effectuées après stabilisation des performances catalytiques à leur état stationnaire et l'évolution du catalyseur a été suivie en fonction du temps pour les différentes valeurs de la pression partielle d'éthylène. L'état stationnaire est atteint pratiquement au bout de 3 heures.

La figure 32 montre qu'au-delà la valeur $P_{C_2H_4} = 0,1$ atm l'état stationnaire se déplace vers les formes réduites (phase A) et que le catalyseur peut travailler sous forme d'un mélange de phase oxydée et de phase réduite.

Les performances catalytiques sont traduites par les figures 33 et 34, donnant respectivement les conversions et les rendements ou les vitesses qui s'en déduisent, en fonction de la pression partielle d'éthylène.

Formellement on observe les formes hyperboliques pour la loi de vitesse en fonction de $P_{C_2H_4}$. En raison de la variation parallèle de l'état du catalyseur, leur exploitation ne peut être effectuée de façon simple dans tout l'intervalle de variation de $P_{C_2H_4}$. En effet, l'évolution de ces vitesses peut être attribuée aussi bien à une loi du type Langmuir qu'à la modification du catalyseur, c'est-à-dire à l'apparition de la phase A.

III.322. Influence de la pression partielle d'oxygène

De façon analogue, nous avons étudié l'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution des réactifs et l'état du catalyseur.

Nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène entre 0 et 0,9 atm, en gardant constante la pression partielle d'éthylène égale à 0,1 atm, les autres conditions étant les mêmes que dans le paragraphe précédent.

L'état stationnaire du catalyseur (figure 36) correspond à une forme oxydée ($\sim 3\% V^{4+}$) rapidement obtenue pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 0,3 atm. Pour des pressions inférieures à 0,1 atm, le catalyseur évolue vers un état stationnaire contenant la forme réduite, qui est atteint après 3 à 5 heures de fonctionnement.

La figure 35 présente les vitesses de réaction stationnaires pour différentes valeurs de P_{O_2} . On observe également des variations hyperboliques en fonction de P_{O_2} , mais tandis qu'un ordre zéro est rapidement atteint pour la formation d'acétaldéhyde, dans les autres cas la croissance de la courbe de vitesse s'observe jusqu'à $P_{O_2} = 0,9$ atm. La formation de CO et de CH_3COCH_3 est trop faible pour être exploitable.

Il est intéressant de tracer les courbes de sélectivité (figure 37). On constate que la formation d'acétaldéhyde est favorisée par les faibles pourcentages d'oxygène ainsi qu'il avait été observé pour l'influence de la variation du rapport C_2H_4/O_2 . La formation d'acides et de produits dégradés est au contraire favorisée par la pression d'oxygène.

III.323. Conclusions sur la cinétique initiale à partir de Pd-V2O5

- i. L'état stationnaire du catalyseur dépend du pourcentage des réactifs C_2H_4 et O_2 , une évolution vers le catalyseur réduit s'observant pour un excès d'éthylène. Mais le phénomène ne dépend pas que du rapport C_2H_4/O_2 ; en effet, avec 30 % O_2 et 10 % C_2H_4 (rapport 1/3), l'état stationnaire correspond à $\sim 3\% V^{4+}$, tandis qu'avec 60 % O_2 et 20 % C_2H_4 ($C_2H_4/O_2 = 1/3$ également), l'état stationnaire correspond à $\sim 12\% V^{4+}$.
- ii. La cinétique formelle pour les variables P_{O_2} et $P_{C_2H_4}$ fait apparaître des variations hyperboliques qui peuvent s'exploiter par divers mécanismes tels que Langmuir ou Rideal. Mais le parallélisme qu'on observe entre l'évolution des réactifs (réaction catalytique) et celle du catalyseur (réaction gaz-solide) conduit à envisager un mécanisme d'oxydo-réduction. Pour chercher à préciser la possibilité d'un tel mécanisme nous avons étudié les réactions gaz-solide à la fois sous l'angle du catalyseur et des produits de la réaction.

Figure 33 - Influence de la pression partielle de C_2H_4 sur les performances avec $Pd-V_2O_5$ (200 P)

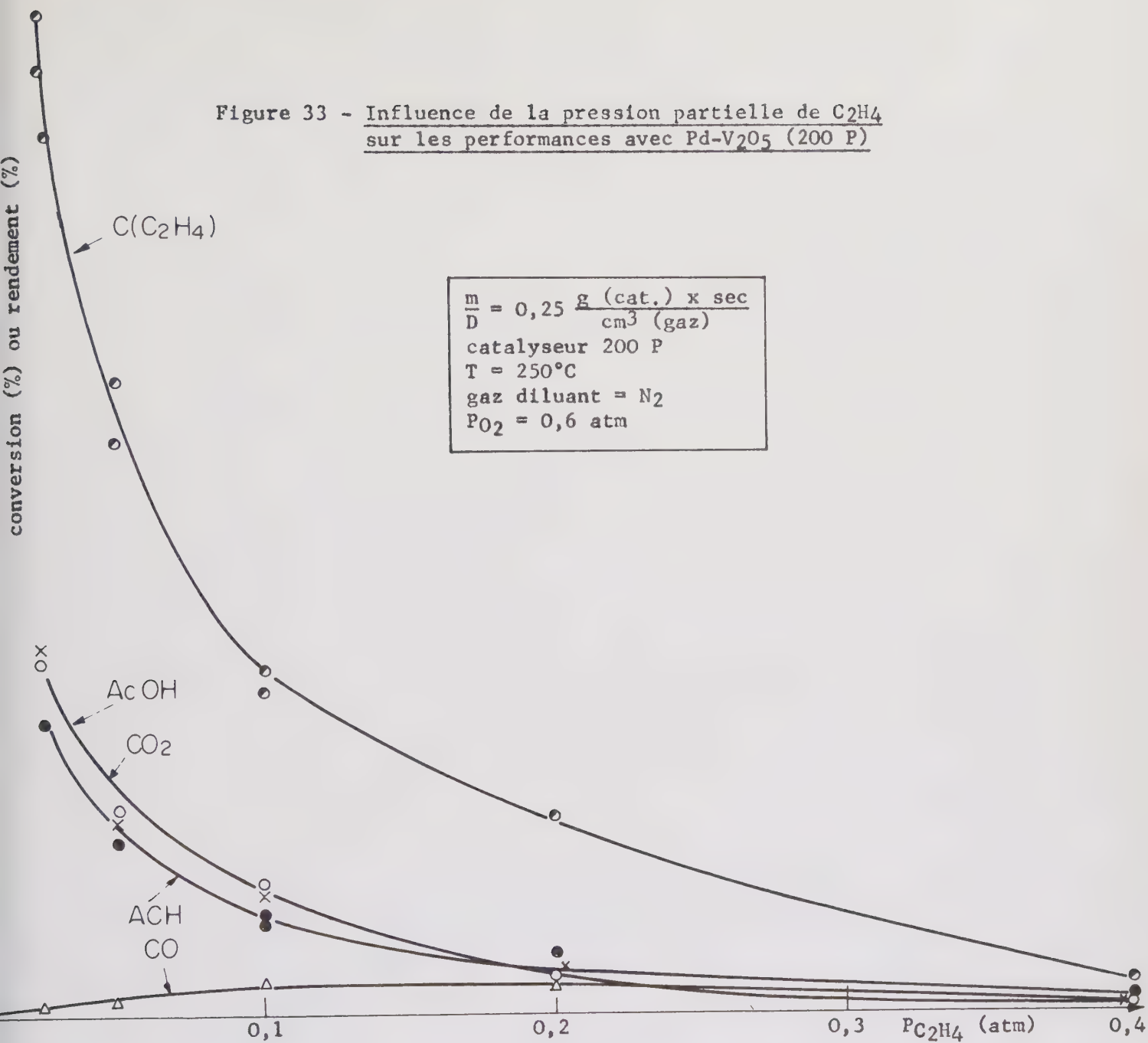
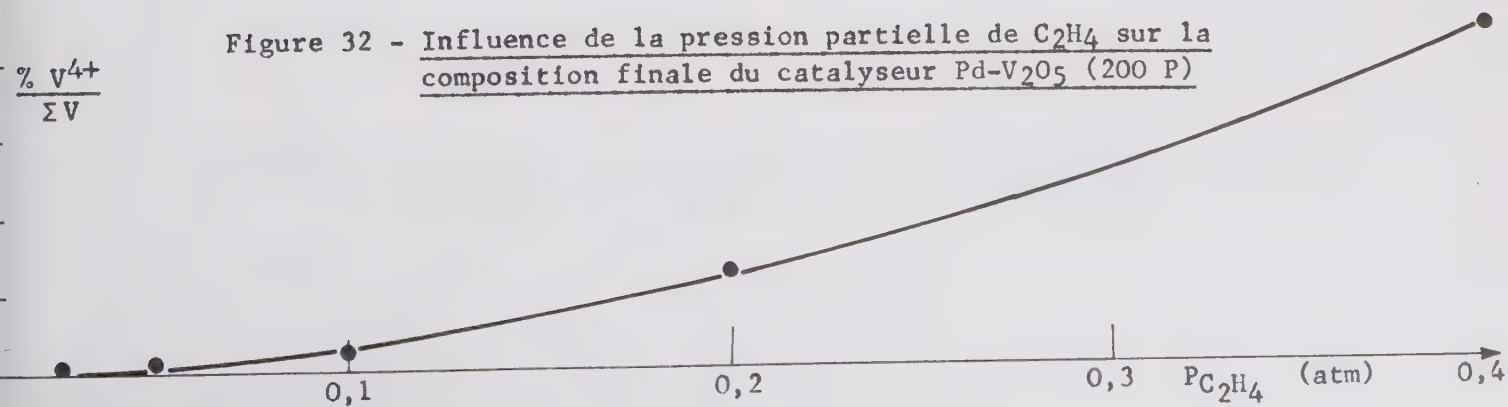


Figure 32 - Influence de la pression partielle de C_2H_4 sur la composition finale du catalyseur $Pd-V_2O_5$ (200 P)



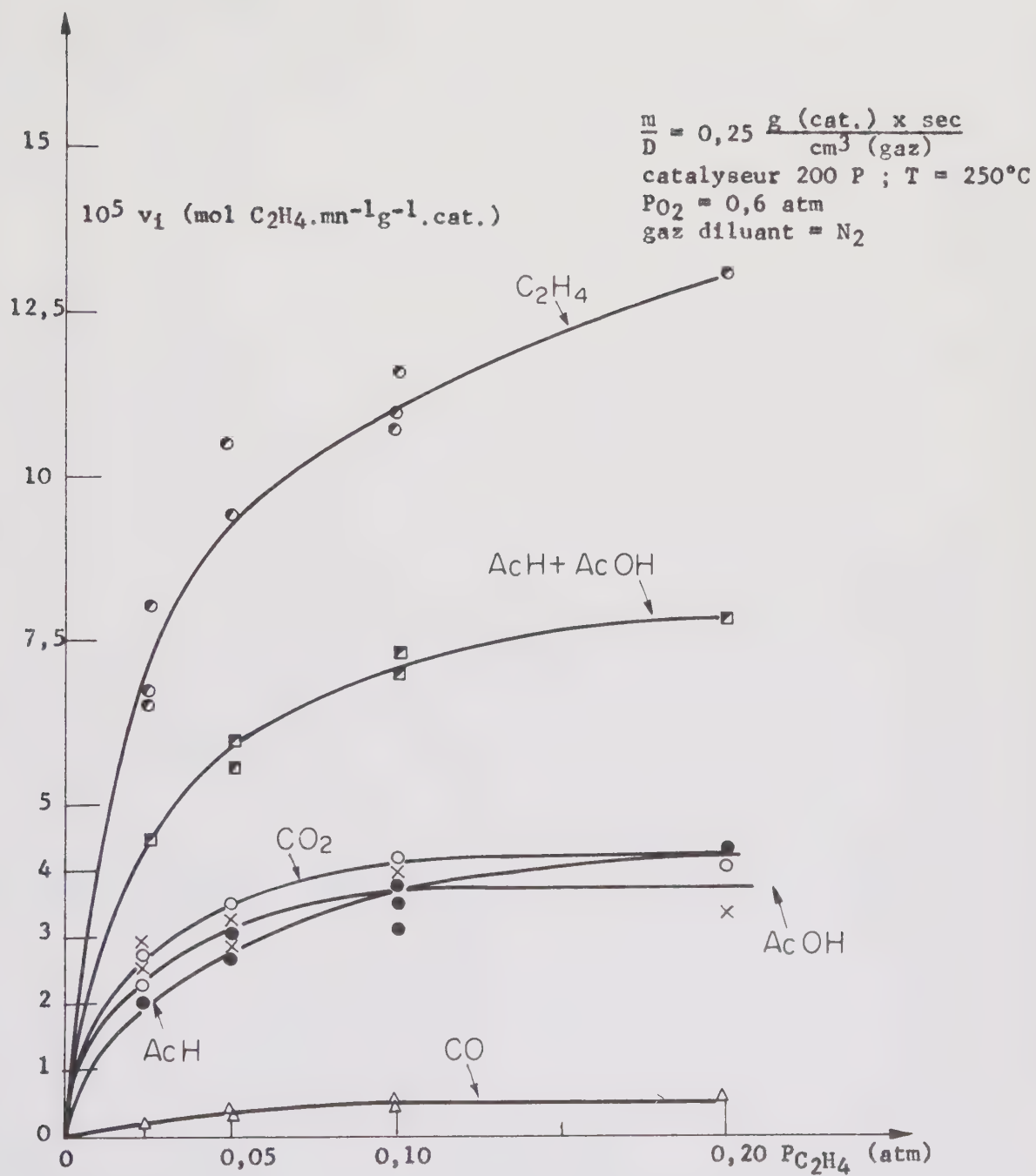


Figure 34 - Influence de la pression partielle d'éthylène sur la vitesse de la réaction catalytique avec Pd-V205 (200 P)

Figure 35 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur les performances catalytiques avec Pd-V₂O₅ (200 P)

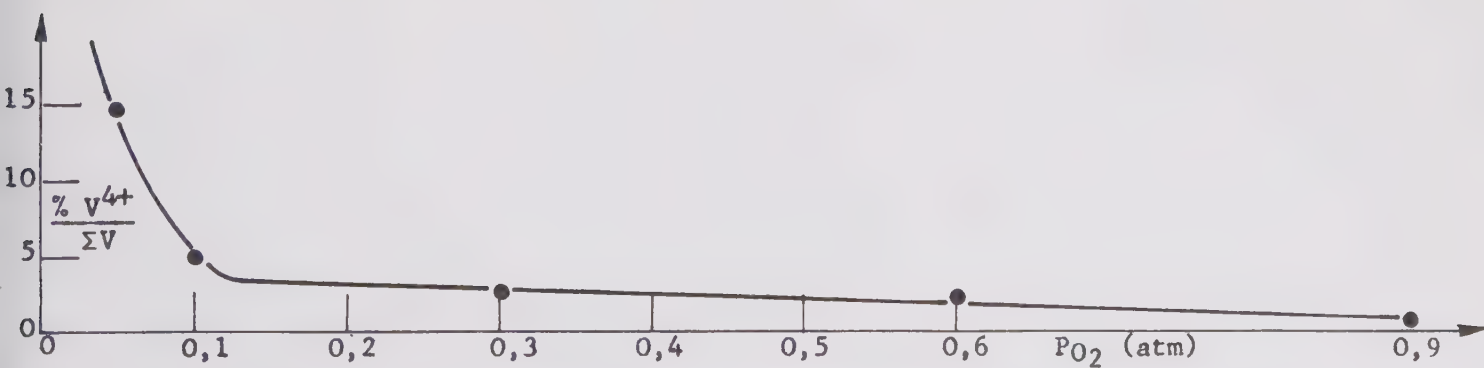
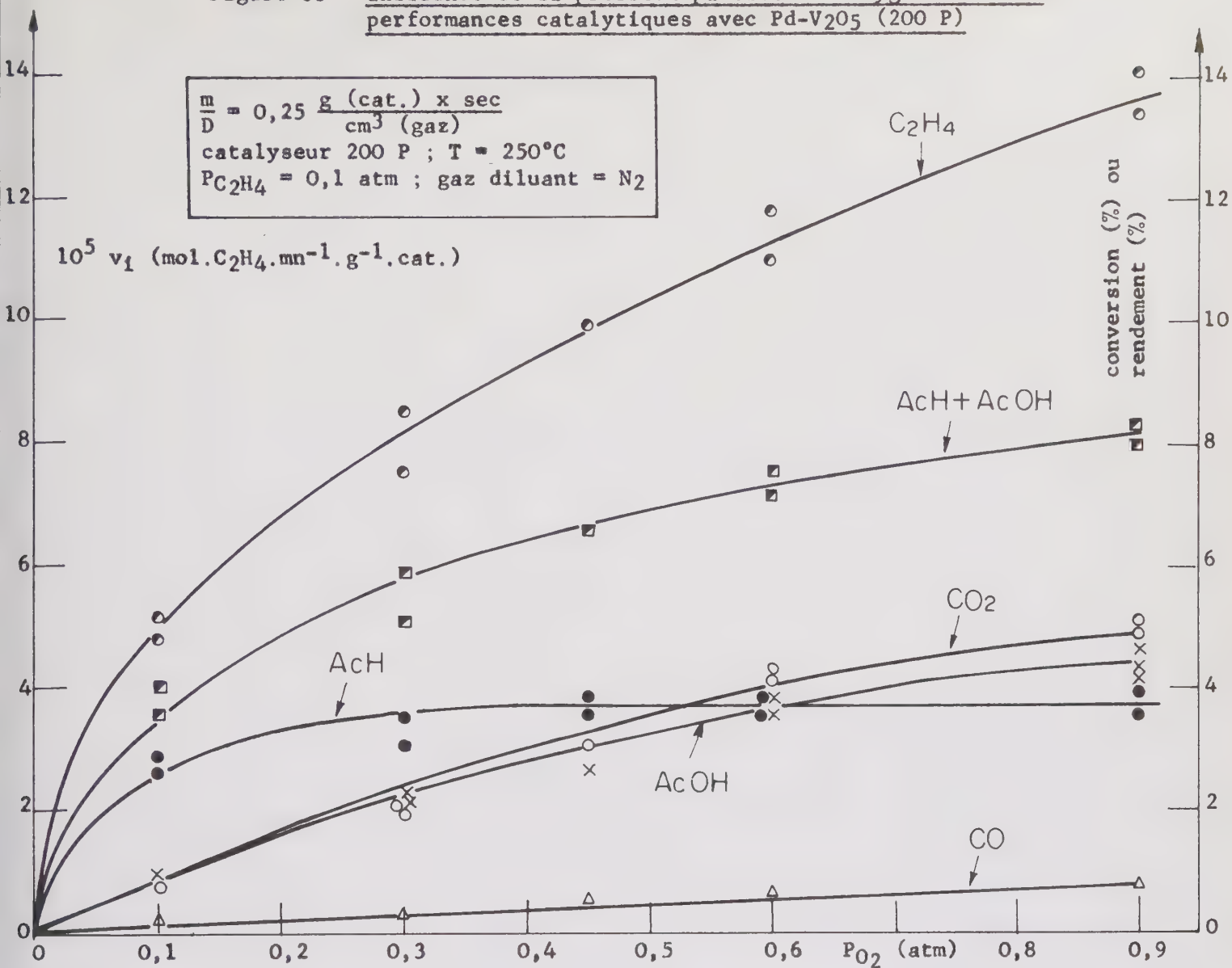
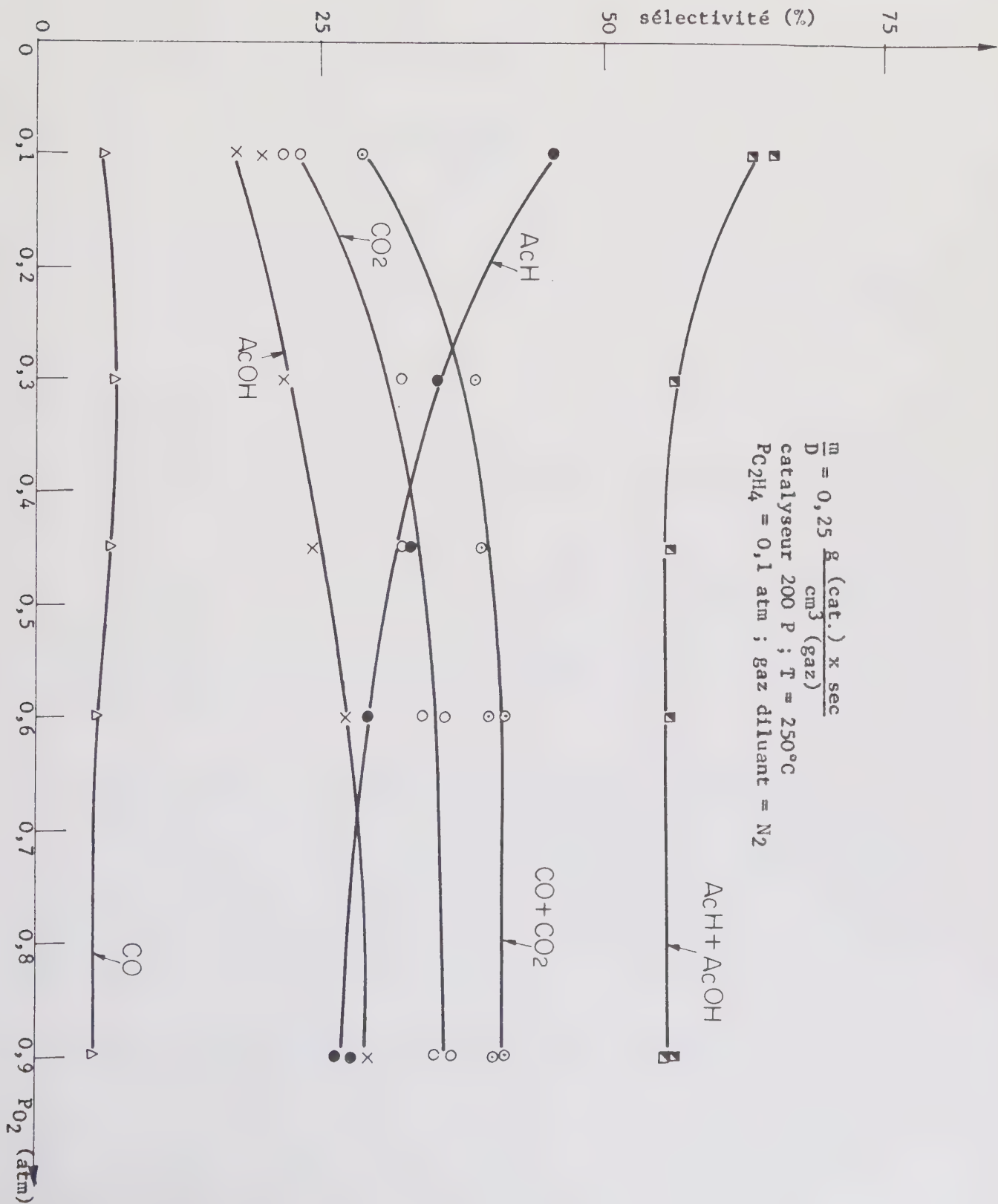


Figure 36 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur la composition finale du catalyseur Pd-V₂O₅ (200 P)

Figure 37 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur les sélectivités avec Pd-V₂O₅ (200 P)



CHAPITRE IV

ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

IV.1. INTRODUCTION

L'étude des réactions gaz-solide permet de définir la réductibilité de la phase oxydée (V_2O_5) et l'oxydabilité de la phase réduite (A) du catalyseur.

A partir de la variation de poids que subit un échantillon soumis à une atmosphère gazeuse de composition connue, il est possible d'établir la cinétique de ces réactions. L'analyse des produits résultant de ces interactions gaz-solide permet, en outre, d'évaluer la part prise par le catalyseur lui-même dans la transformation chimique globale des réactifs dans la réaction catalytique.

IV.2. ETUDE A L'AIDE DE LA THERMOBALANCE - CINETIQUE DES REACTIONS

Pour les expériences réalisées en thermobalance, nous avons pesé $\sim 0,3$ g de solide de la même granulométrie que celle du catalyseur utilisé dans la réaction catalytique. Pour le reste des conditions, nous avons essayé de retenir celles de la catalyse et dans le cas où ceci n'a pas été possible, nous avons fait une extrapolation des résultats de façon à pouvoir raisonner dans les conditions de la catalyse.

Les solides utilisés ont été : Pd- V_2O_5 (0,02)(200 P), V_2O_5 (200 V) et les phases A correspondantes. Nous avons suivi systématiquement la

réduction ou réoxydation :

- a/ en fonction de la pression partielle du réactif (C_2H_4 ou O_2), afin de trouver la loi cinétique de ces réactions ;
- b/ en fonction de la température, pour déterminer leur énergie d'activation.

IV.21. Réduction de Pd-V₂O₅ et de V₂O₅

Sur la figure 38 nous avons porté la perte de poids de l'échantillon pendant la réduction (mg O/g cat.) en fonction de la durée de l'expérience (mn). Les courbes correspondent à différentes pressions partielles de C_2H_4 , dans les conditions expérimentales suivantes :

- . $m/D = 0,25$ et $T = 250^\circ C$ pour Pd-V₂O₅
- . $m/D = 0,25$ et $T = 280^\circ C$ pour V₂O₅

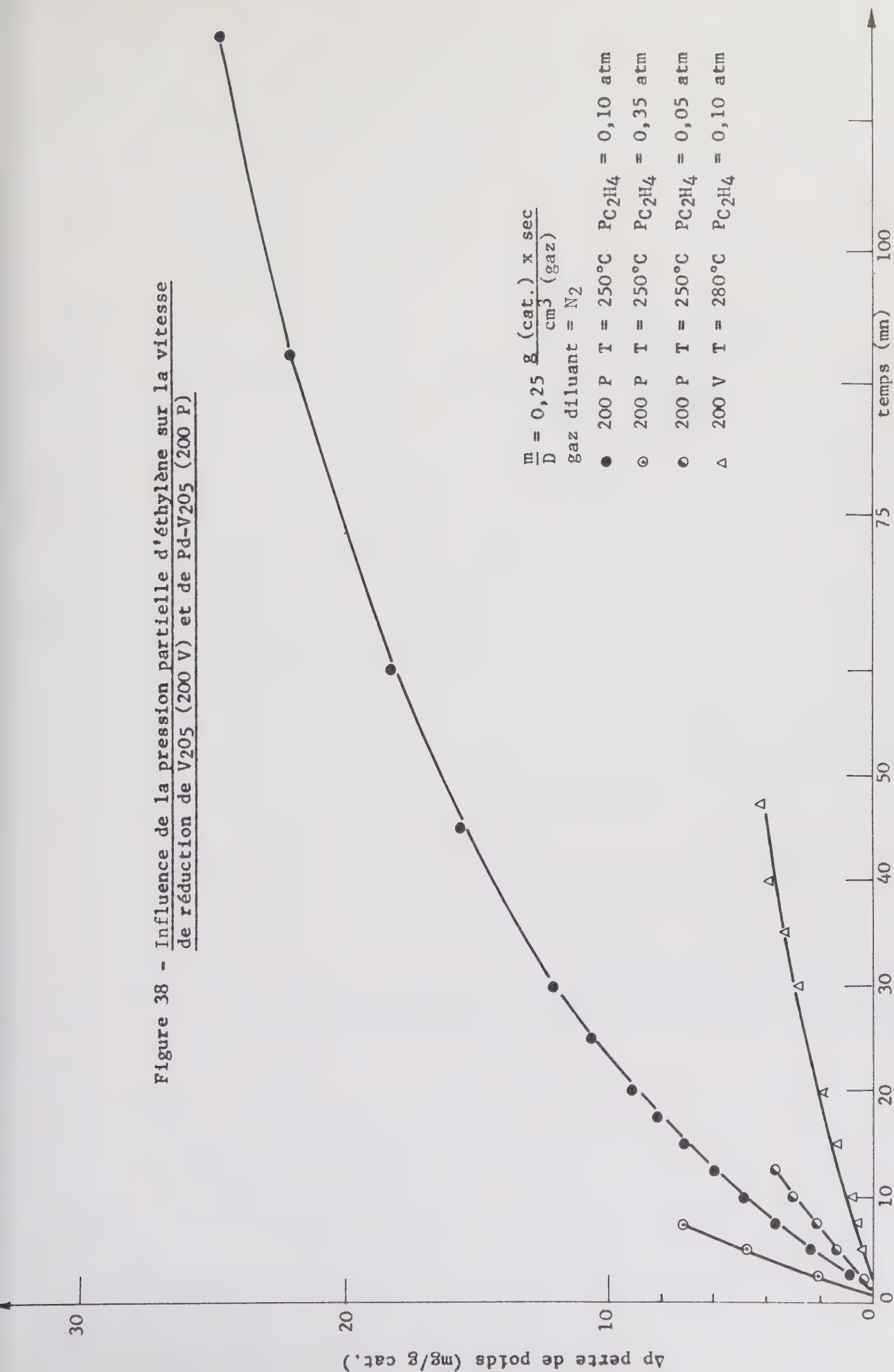
Nous avons pu vérifier que la réaction démarre dès que les réactifs sont en contact avec le solide, ce qui étant donné l'ensemble des volumes morts, est réalisé une à deux minutes après l'introduction des gaz.

L'allure des courbes est la même dans les deux cas, mais la vitesse de réduction du V₂O₅ est nettement plus faible qu'en présence de Pd. La vitesse initiale de réduction, pour chaque pression d'éthylène, est donnée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe correspondante. Ces vitesses initiales (exprimées en atg. $0.mn^{-1}.g^{-1}.cat.$) sont représentées sur la figure 39 en fonction de la pression partielle d'éthylène, à $280^\circ C$ pour le catalyseur 200 V et à $250^\circ C$ pour le catalyseur 200 P. Pour ce dernier nous avons fait deux séries d'expériences, une avec $m/D = 0,25$ et l'autre avec $m/D = 0,10$. On a vérifié que le temps de contact n'était pas critique.

Pour la réduction de V₂O₅ on trouve un ordre 1, du moins entre $P_{C_2H_4} = 0$ et $0,4$ atm. Dans le cas de Pd-V₂O₅ le rapport linéaire n'apparaît qu'entre $P_{C_2H_4} = 0$ et $0,08$ atm.

Pour connaître l'énergie d'activation nous avons réalisé la réduction à plusieurs températures ; entre 230 et $280^\circ C$ pour Pd-V₂O₅ et entre 230 et $330^\circ C$ pour V₂O₅ avec 10% de C_2H_4 et 90% de N_2 . En moyenne, la vitesse de réduction double quand la température augmente de $20^\circ C$.

Figure 38 - Influence de la pression partielle d'éthylène sur la vitesse de réduction de V2O5 (200 V) et de Pd-V2O5 (200 P)



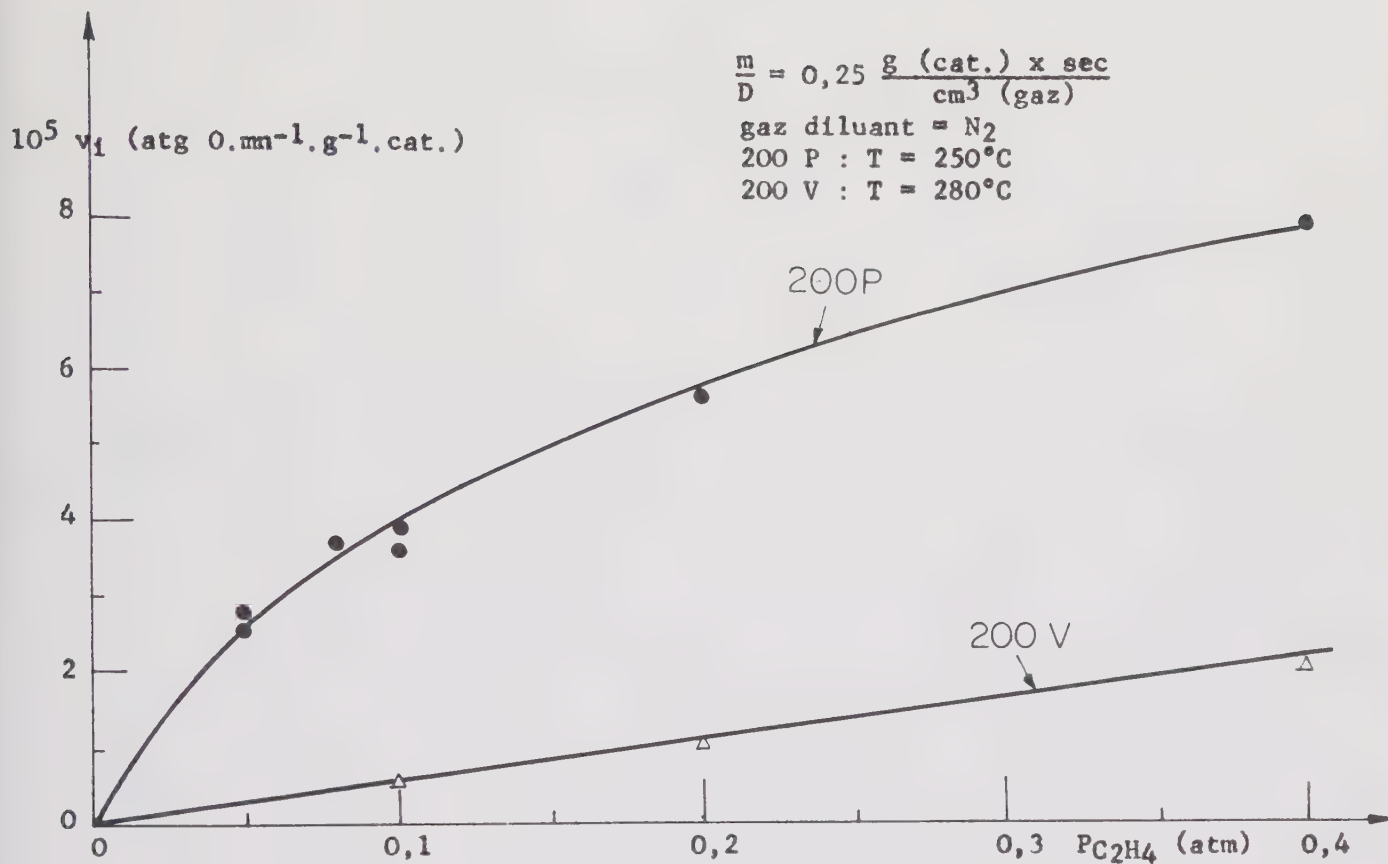
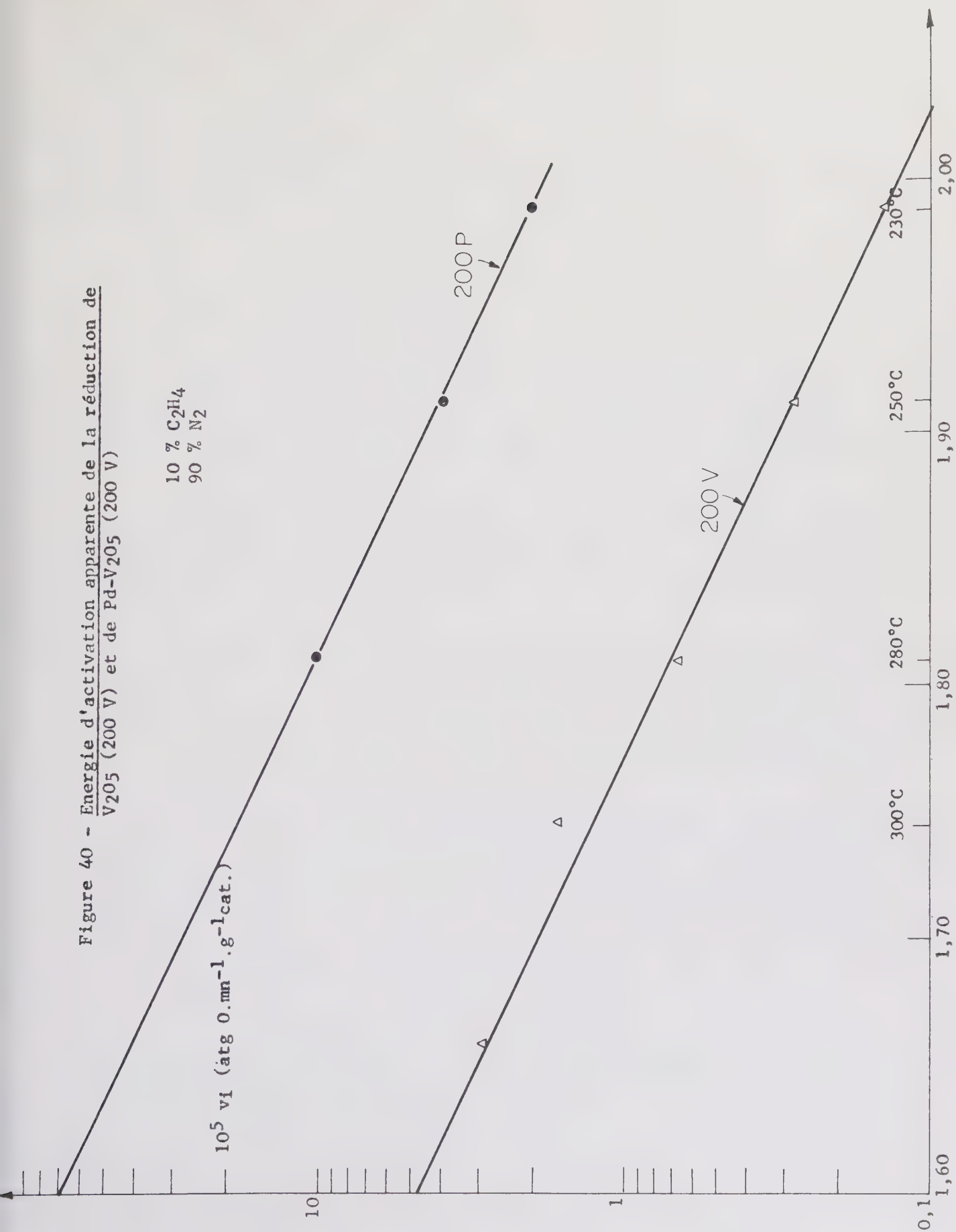


Figure 39 - Influence de la pression partielle d'éthylène sur la vitesse initiale de réduction de V₂O₅ (200 V) et de Pd-V₂O₅ (200 P)

Figure 40 - Energie d'activation apparente de la réduction de V₂O₅ (200 V) et de Pd-V₂O₅ (200 V)

10 % C₂H₄
90 % N₂



La représentation de $\log v_i$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) (figure 40, coordonnés semi-logarithmiques) donne des droites parallèles pour le V_2O_5 et le $\text{Pd-V}_2\text{O}_5$. A partir de leur pente, on trouve pour l'énergie d'activation apparente de réduction du catalyseur, avec ou sans Pd, la valeur :

$$E_a = 18,2 \pm 0,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

IV.22. Oxydation des phases A

Nous avons étudié l'oxydation des phases A (avec et sans Pd) en fonction du temps, de la pression partielle d'oxygène et de la température. Par suite de la faible valeur de la vitesse d'oxydation, l'influence de la pression partielle d'oxygène a été étudiée à 300°C . La détermination de l'énergie d'activation a exigé de travailler aussi à plus basse température.

La figure 41 montre l'allure des courbes de réoxydation, pour la phase 200 PA à 300°C et $m/D = 0,25$. On a représenté là, l'augmentation de poids de catalyseur (mg O/g cat.) en fonction du temps, pour 30 % et 60 % d'oxygène. On observe que ces courbes sont du même type que celles de réduction.

La figure 42 montre l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse initiale d'oxydation. Cette vitesse est sensiblement plus grande pour la phase 200 VA que pour la phase 200 PA à 300°C et l'effet de la pression d'oxygène est plus important pour celle-ci, comme le prouve l'ordre 1 qu'on trouve entre $P_{\text{O}_2} = 0$ et $0,6$ atm. Au contraire, pour la phase 200 VA cet ordre 1 n'apparaît pas, même pour de faibles pressions d'oxygène.

La température a un effet plus important sur la vitesse d'oxydation de la phase 200 VA que sur celle de la phase 200 PA (figure 43). A 250°C et avec 60 % O_2 les deux phases se réoxydent à peu près à la même vitesse. La représentation de $\log v_i$ en fonction de $1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) donne pour les deux cas des droites (figure 44, coordonnés semi-logarithmiques) et à partir de leur pente on trouve pour l'énergie d'activation apparente de réoxydation :

phase 200 VA	$E_a = 21,0 \pm 0,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$	(250-350 $^{\circ}\text{C}$)
phase 200 PA	$E_a = 18,4 \pm 0,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$	(250-320 $^{\circ}\text{C}$)

La comparaison des figures 40 et 44 montre que la vitesse de réoxydation de la phase 200 PA avec 60 % d' O_2 est inférieure à celle de réduction du $\text{Pd-V}_2\text{O}_5$ avec 10 % de C_2H_4 à la même température ; le contraire étant observé pour la phase 200 VA.

IV.23. Conclusions déduites des réactions gaz-solide à la thermobalance

A partir des résultats obtenus (tableau 6) il semble établi que :

- i. Le Pd accélère considérablement la vitesse de réduction du V_2O_5 , mais ne modifie pas sensiblement la vitesse d'oxydation de la phase A.
- ii. L'effet de la température sur ces réactions est du même ordre de grandeur sauf pour l'oxydation de la phase 200 VA, sur laquelle elle a une influence plus importante.
- iii. En présence de Pd, la réduction est plus rapide que l'oxydation, par contre sans Pd c'est la réoxydation qui l'emporte.

Tableau 6

Réactions gaz-solide dans la thermobalance

$T = 250^{\circ}C$; $m/D = 0,25$

réaction	catalyseur	Sesp (m^2/g)	Vporeux (cc/g)	$10^5 v_i$ (atg.0.mn $^{-1}$.g $^{-1}$)
réduction 10 % C_2H_4	Pd- V_2O_5 (200 P) V_2O_5 (200 V)	15 9,6	0,11 0,09	4,1 0,28
oxydation 60 % O_2	200 PA 200 VA	19 8,5	0,22 0,17	1,02 1,04

IV.3. ETUDE A L'AIDE DU REACTEUR - ANALYSE DES PRODUITS FORMES

La réduction de V_2O_5 a été étudiée dans le réacteur à bain de sels en suivant l'évolution de la réaction par analyse périodique des produits présents dans l'effluent gazeux. L'appareillage et les méthodes d'analyse ont été décrits dans le chapitre I. Nous examinerons successivement les résultats obtenus dans le cas de la réduction du catalyseur 200 P (0,02 % Pd- V_2O_5) par l'éthylène, l'acétaldéhyde et l'acide acétique.

$\frac{m}{D} = 0,25 \frac{g \text{ (cat.)} \times \text{sec}}{cm^3 \text{ (gaz)}}$
 phase 200 PA ; T = 300°C
 gaz diluant = N₂

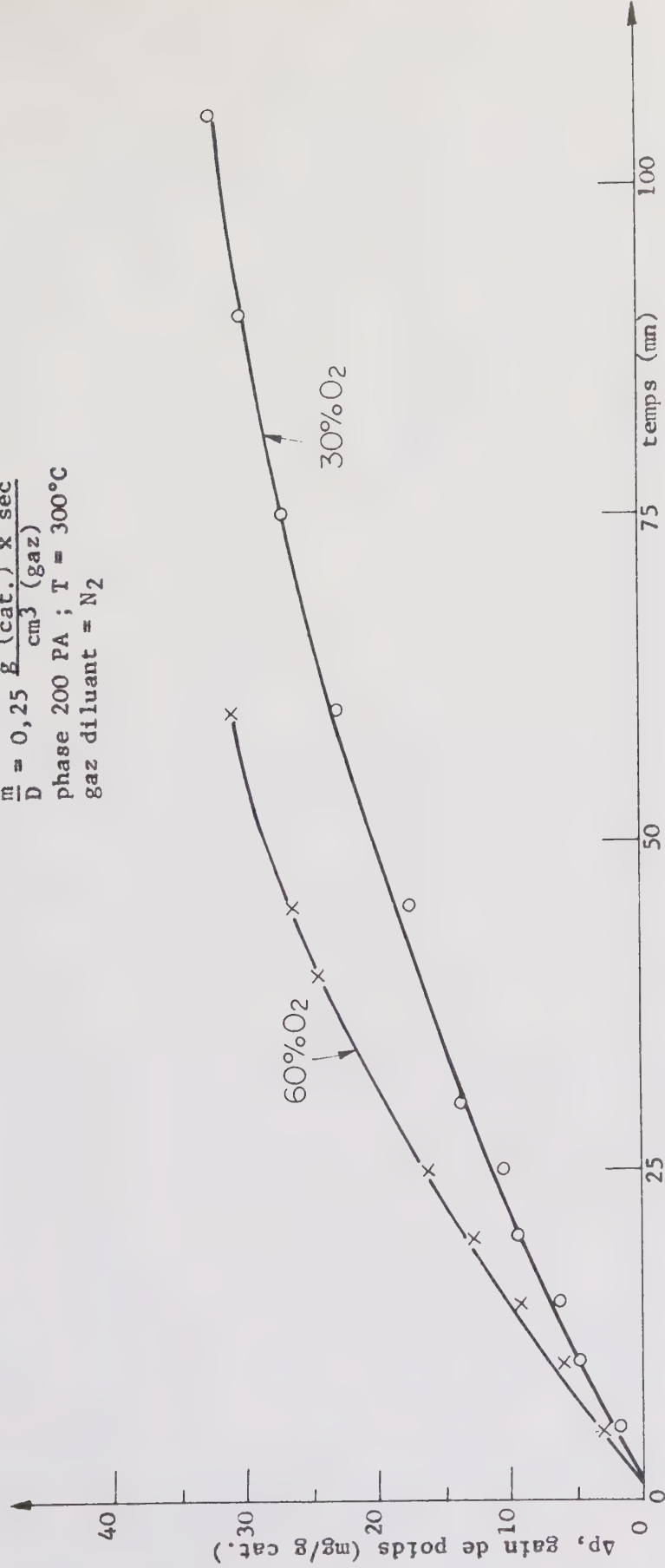


Figure 41 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation de la phase A (ex. Pd-V₂O₅ 200 P)

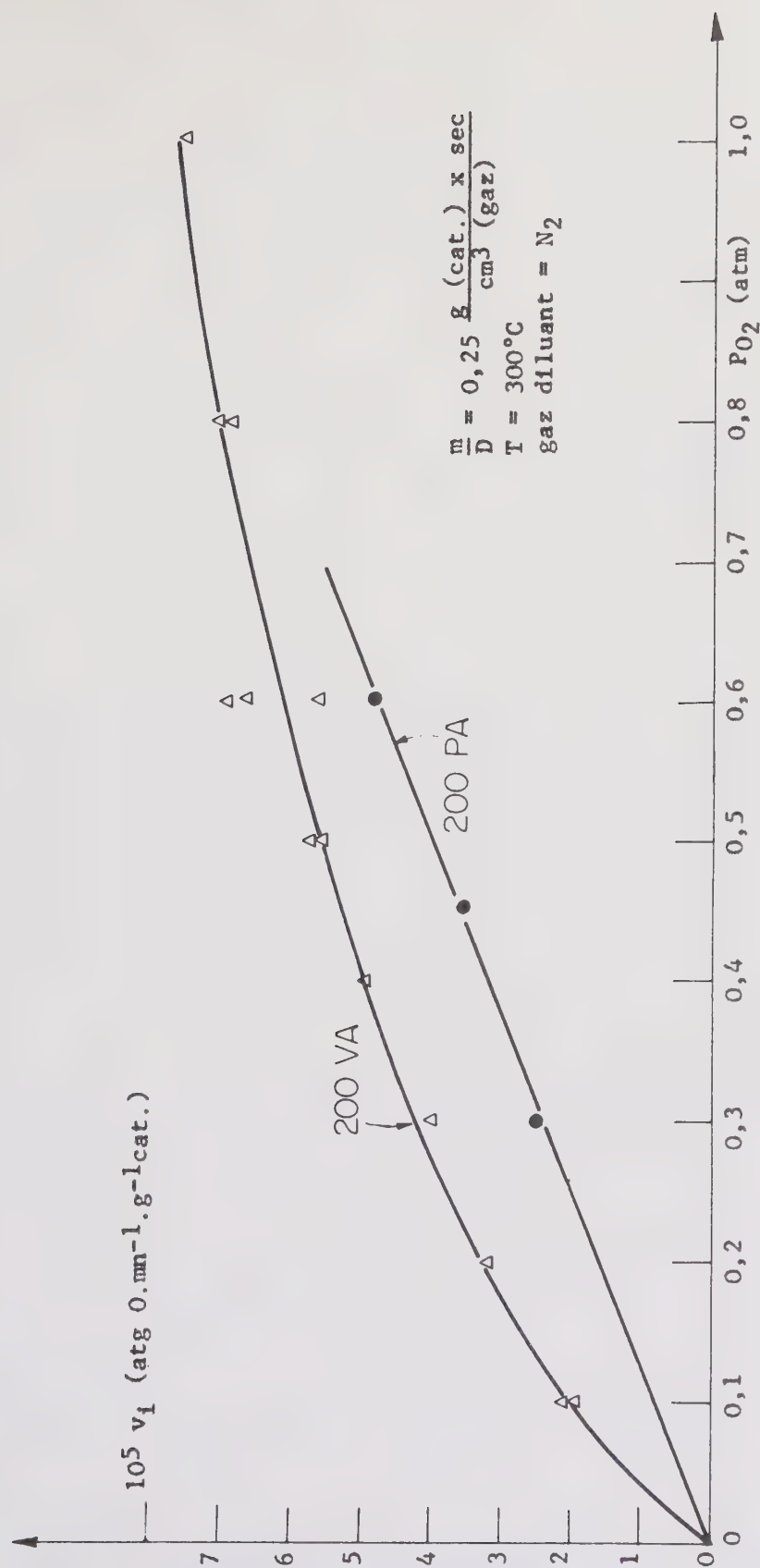


Figure 42 - Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse initiale d'oxydation de la phase A, avec et sans Pd

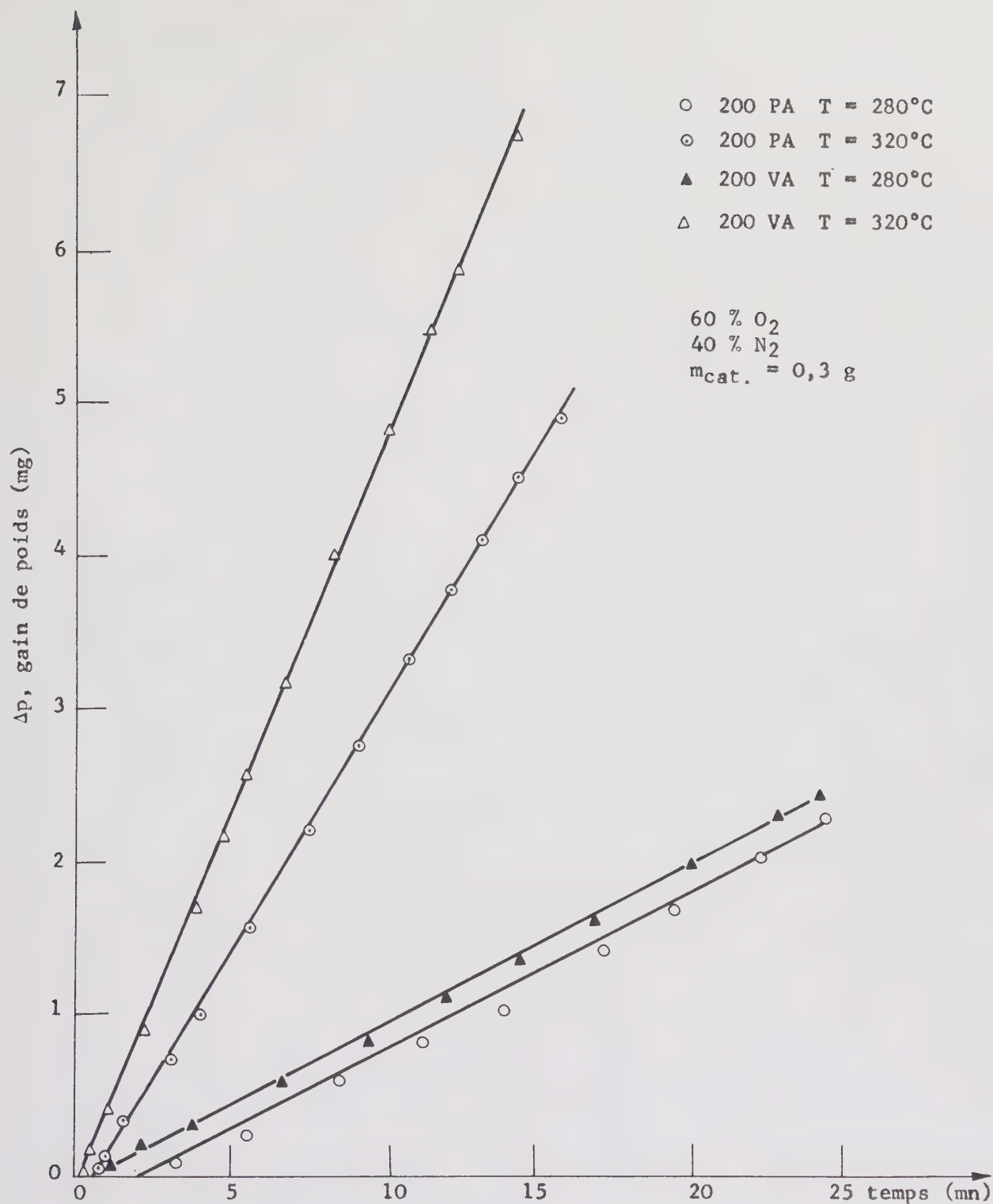


Figure 43 - Influence de la température sur la vitesse d'oxydation de la phase A, avec et sans Pd

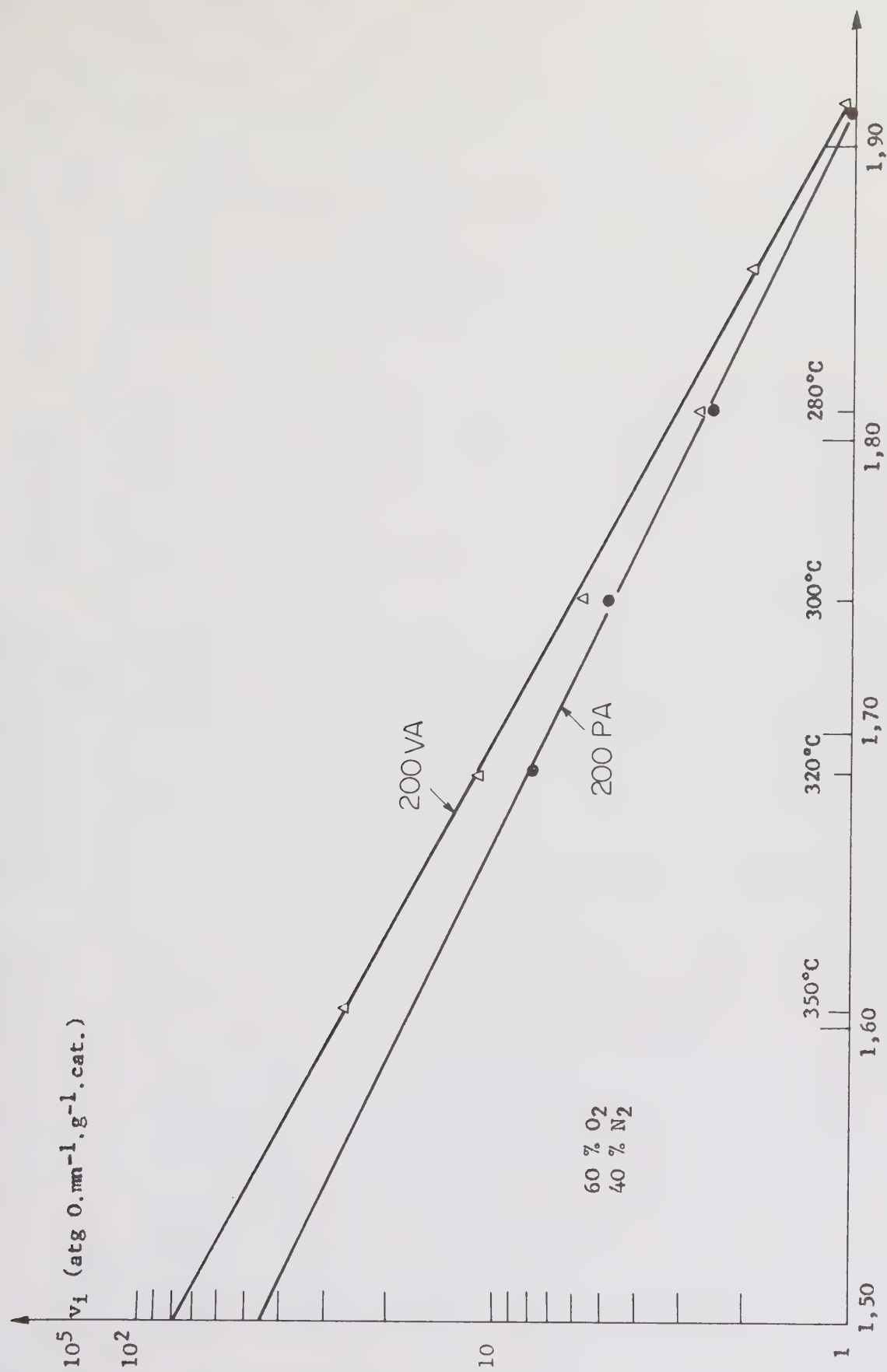


Figure 44 - Energie d'activation apparente de l'oxydation de la phase A, avec et sans Pd.

IV.31. Réduction par l'éthylène

Nous avons fait passer un mélange gazeux de composition 20 % C_2H_4 et 80 % N_2 avec un débit de $400 \text{ cm}^3/\text{mn}$, le temps de contact étant $m/D = 3$, et la température $T = 250^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, nous avons identifié comme produits de la réaction : AcH , $AcOH$, CO et CO_2 .

Les figures 45 et 46 illustrent les résultats obtenus en fonction du temps. La figure 45 correspond aux quantités cumulées de chacun des produits formés ; elle permet, à partir des tangentes initiales aux courbes d'évaluer les vitesses de formation de chaque composé par action de l'éthylène sur l'oxygène du réseau cristallin. La figure 46 donne l'évolution des sélectivités au cours du temps ; la valeur instantanée de la conversion d'éthylène est indiquée pour diverses valeurs de la durée de la réaction.

Une expérience réalisée dans les mêmes conditions opératoires, mais avec un temps de contact $m/D = 0,25$ correspondant à la valeur utilisée en cinétique initiale et en thermobalance, a permis de mettre en évidence (tableau 7) l'absence quasi complète de dégradation de l'éthylène en CO et CO_2 . Ce résultat confirme que ces produits se forment par suite de réactions consécutives que, pour se développer, exigent un temps de contact suffisant.

Tableau 7

Réduction du catalyseur 200 P ($Pd-V_2O_5$, 0,02 %) par l'éthylène

$m/D = 0,25$; $T = 250^\circ\text{C}$; 20 % C_2H_4 ; 80 % N_2

	C (%) ou P (%)			$10^5 v$ ($\text{mol } C_2H_4 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	1/4 h	1/2 h	1 h	1/4 h	1/2 h	1 h
C_2H_4	1,37	0,9	0,45	2,75	1,54	0,85
O_2				1,50	0,84	0,55
AcH	1,2	0,8	0,3	2,4	1,4	0,6
$AcOH$	0,1	0,1	0,13	0,2	0,14	0,25
CO	ϵ	—	—			
CO_2	ϵ	—	—			

On vérifie d'autre part que l'interaction de l'éthylène et du catalyseur oxydé conduit en premier lieu à la formation d'acétaldéhyde qui dans les conditions précédentes, est le produit essentiel de la réaction.

IV.32. Réduction par l'acétaldéhyde

Le mélange réactionnel utilisé dans cette expérience contenait 10 % d'acétaldéhyde et 90 % d'azote, le débit total étant $682 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ($m/D = 0,25$) et la température $T = 250^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus dans ces conditions figurent dans le tableau 8.

Tableau 8

Réduction du catalyseur 200 P (Pd-V₂O₅, 0,02 %) par l'acétaldéhyde

$m/D = 0,25$; 10 % AcH ; 90 % N₂ ; $T = 250^\circ\text{C}$

	C (%) ou ρ (%)		$10^5 v_i$ ($\text{mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cat.}$)	
	1/2 h	1 h	1/2 h	1 h
AcH	1,12	0,4	1,70	0,6
AcOH	1,0	0,4	1,47	0,6
CO	0,12	ϵ	0,19	—
CO ₂	ϵ	—	—	—

On constate que l'acétaldéhyde réduit Pd-V₂O₅. Le catalyseur contient à la fin de la réaction (1 heure) 44 % V⁴⁺, c'est-à-dire qu'il se réduit même davantage qu'avec 20 % C₂H₄, dans les mêmes conditions. Il en ressort, d'autre part, que la vitesse de formation de l'acide acétique à partir de l'acétaldéhyde, beaucoup plus grande qu'à partir d'éthylène, est pratiquement du même ordre que celle de formation d'acétaldéhyde à partir d'éthylène.

Le résultat fourni par cette expérience est important car il prouve que la participation de l'oxygène du réseau pendant la catalyse, ne se limite pas à la formation de l'acétaldéhyde, mais se poursuit jusqu'à la formation de l'acide acétique.

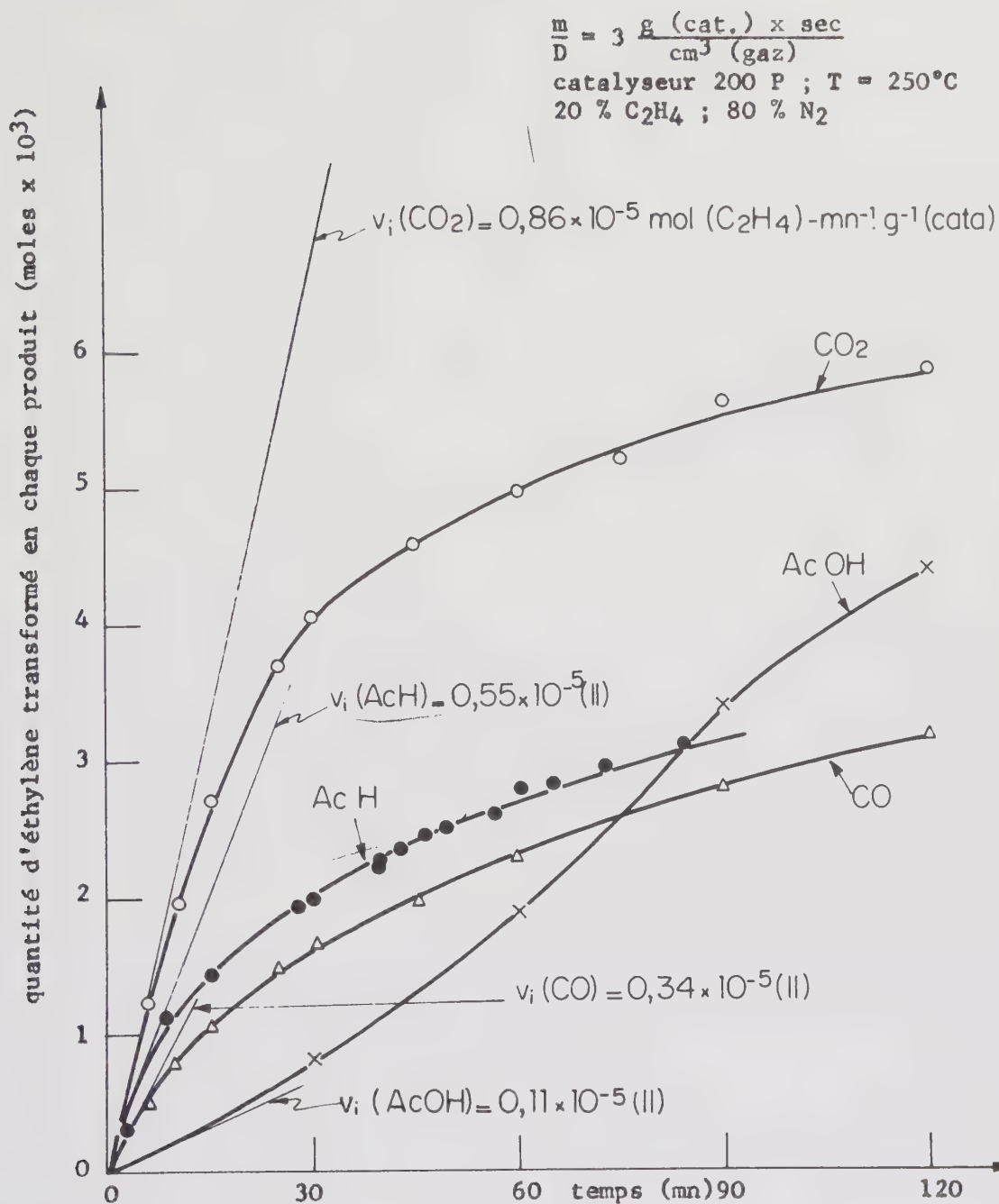


Figure 45 - Quantité cumulée des produits formés pendant la réduction de Pd-V₂O₅ (200 P) par l'éthylène

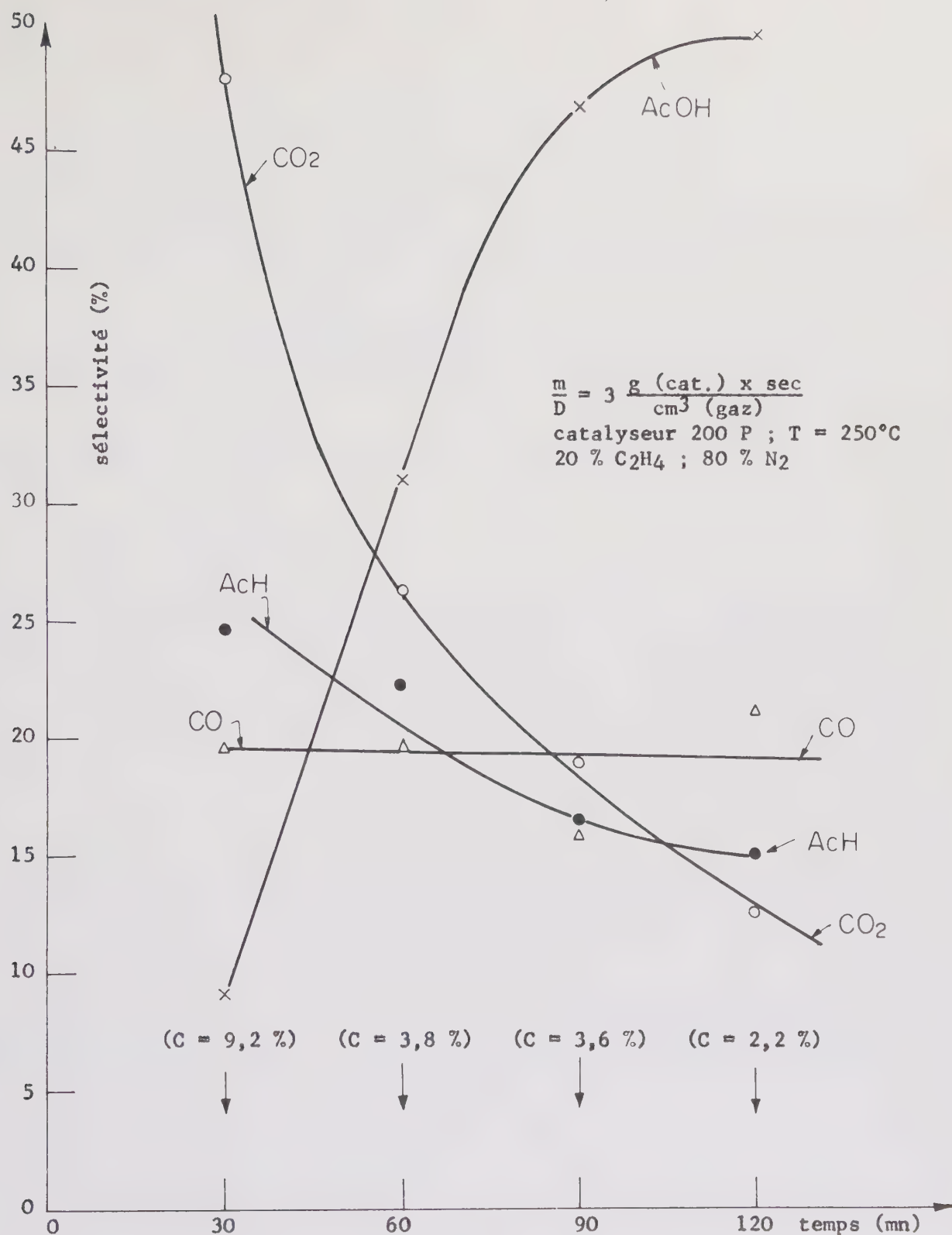


Figure 46 - Sélectivité des produits formés pendant la réduction de Pd-V₂O₅ (200 P) par l'éthylène

IV.33. Réduction par l'acide acétique

Cette réaction a été effectuée à 250°C, avec 10 % d'acide acétique dans l'azote, le temps de contact étant $m/D = 0,25$. Le catalyseur utilisé était Pd-V₂O₅ (200 P), comme dans les expériences précédentes.

Nous n'avons pratiquement observé aucune conversion. L'analyse chromatographique des effluents n'a pas décelé la présence de CO, ni de CO₂. Le catalyseur dosé à la fin de l'expérience (1 h.) ne contenait que 1,8 % V⁴⁺.

Ces résultats montrent que la dégradation de l'acide acétique n'est pas réalisée à travers l'oxygène du catalyseur.

IV.34. Conclusions

- . Les expérimentations gaz-solide réalisées dans l'appareillage utilisé pour la catalyse permettent de voir que l'acétaldéhyde et l'acide acétique peuvent se former par oxydation de l'éthylène par l'oxygène du réseau cristallin du catalyseur. De la même façon, l'acide acétique peut se former à partir de l'acétaldéhyde par utilisation de l'oxygène du réseau du catalyseur. Les vitesses de réaction sont comparables dans les deux cas.

Ces résultats, en plus de la réduction du catalyseur pendant la réaction catalytique, apportent un argument de poids en faveur de l'hypothèse d'un mécanisme d'oxydo-réduction (mécanisme redox) pour expliquer l'oxydation de l'éthylène en phase gazeuse sur un catalyseur de Pd-V₂O₅. Au moins, pour les deux étapes du schéma consécutif proposé :



Pour exprimer ou infirmer cette hypothèse, une interprétation quantitative des résultats obtenus dans la catalyse est indispensable. Nous la considérerons par la suite.

CHAPITRE V

DISCUSSION ET INTERPRETATION
DES RESULTATS

Nous commencerons par effectuer l'étude cinétique des deux réactions gaz-solide qui sont à la base du mécanisme redox. Puis, nous tenterons l'interprétation des résultats catalytiques en cherchant si les expressions cinétiques, traduisant les résultats expérimentaux du point de vue performances et état du catalyseur, peuvent se déduire de la cinétique des réactions gaz-solide.

V.1. REACTIONS GAZ-SOLIDEV.11. Réduction de V₂O₅ et de Pd-V₂O₅ par l'éthylène

La vitesse de réaction n'étant pas toujours proportionnelle à la pression d'éthylène, mais variant plutôt selon une forme hyperbolique, l'exploitation cinétique a été réalisée sur la base d'une expression de Langmuir :

$$v_i = k \frac{aP}{1 + aP} [V_2O_5]_i \quad (V-1)$$

v_i étant la vitesse initiale de réduction et P la pression d'éthylène.
 $[V_2O_5]_i = 1$.

On trouve dans le cas de Pd-V₂O₅ que la fonction $1/v_i = f(1/P_{C_2H_4})$ est effectivement linéaire (figure 47). L'ordonnée à l'origine et la pente

de la droite fournissent les valeurs ($T = 250^{\circ}\text{C}$) :

$$\begin{aligned} k &= 9,6 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1} ; a = 7,8 \text{ atm}^{-1} ; \\ k_a &= 75 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \end{aligned}$$

Dans le cas de V_2O_5 , pour des pressions partielles d'éthylène comprises entre 0 et 0,4 atm, la vitesse de réduction est sensiblement proportionnelle à $\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (figure 39), ce qui montre que dans l'expression de vitesse (V-1) le terme aP est négligeable devant 1, d'où :

$$v_i = k_a P_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

La pente de la droite donne :

$$k_a = 2,75 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \quad (T = 250^{\circ}\text{C})$$

L'éthylène serait donc adsorbé beaucoup moins fortement sur V_2O_5 que sur $\text{Pd-V}_2\text{O}_5$.

V.12. Oxydation des phases A

L'exploitation cinétique de l'oxydation des phases réduites, a été effectuée également sur la base d'une expression de Langmuir :

$$v_i = k' \frac{bP}{1 + bP} [A]_i \quad (\text{V-1.bis})$$

v_i étant la vitesse initiale d'oxydation et P la pression partielle d'oxygène, $[A]_i = 1$.

Pour la réoxydation de la phase 200 PA, à 300°C , la transformée linéaire de (V-1.bis) donne une droite (figure 48), dont l'ordonnée à l'origine et la pente fournissent les valeurs ($T = 300^{\circ}\text{C}$) :

$$\begin{aligned} k' &= 40 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1} ; b = 0,2 \text{ atm}^{-1} ; \\ k'b &= 8,0 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \end{aligned}$$

b étant petit, le terme bP peut être négligé devant 1. L'énergie d'activation de la réaction permet de mesurer la constante $k'b$ à 250°C :

$$k'b \sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ atg } 0.\text{mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \quad (T = 250^{\circ}\text{C})$$

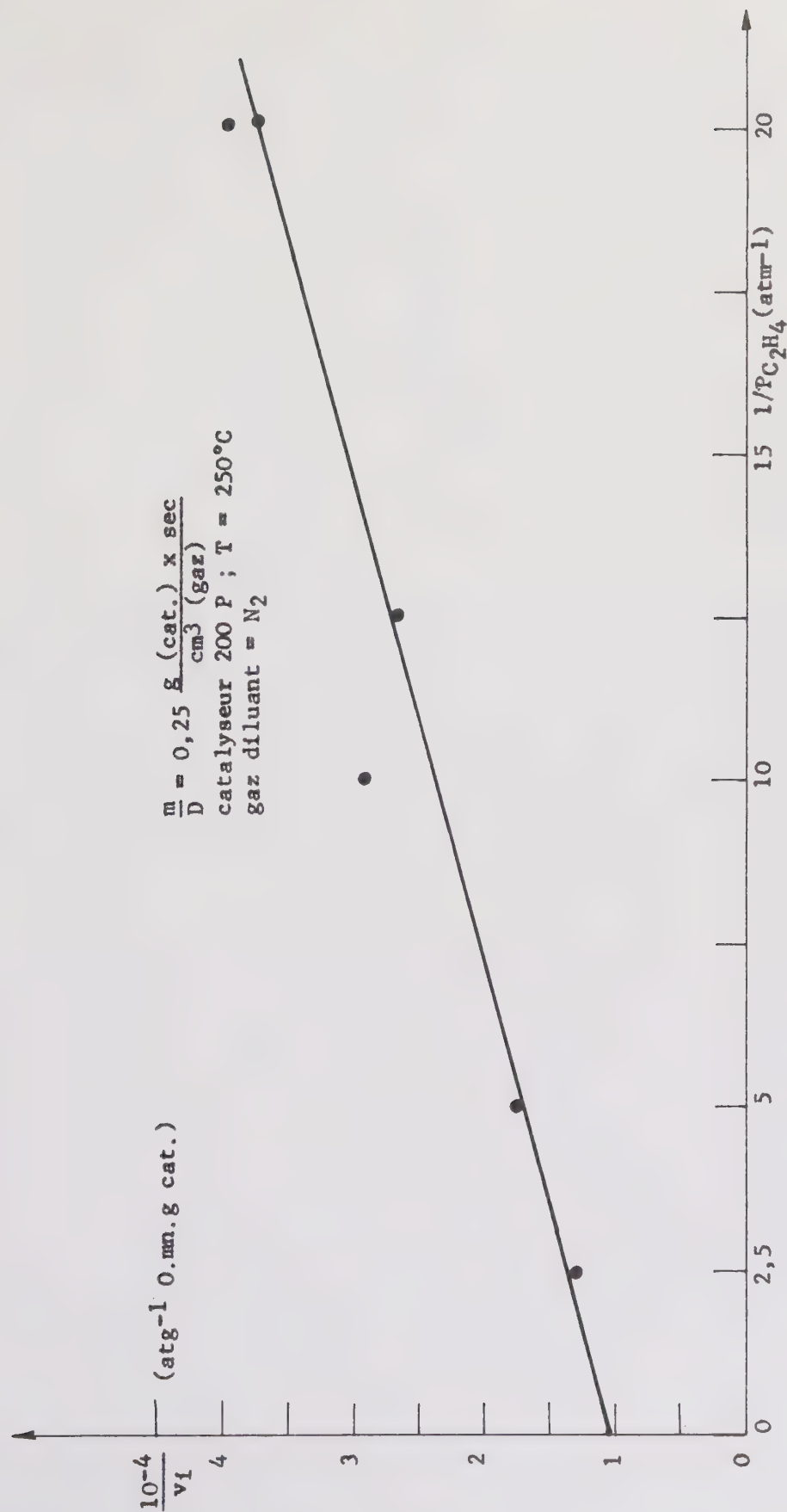


Figure 47 - Exploitation de la vitesse initiale de réduction de Pd-V₂O₅ (200 P) par l'éthylène, selon une transformée linéaire de l'équation de Langmuir

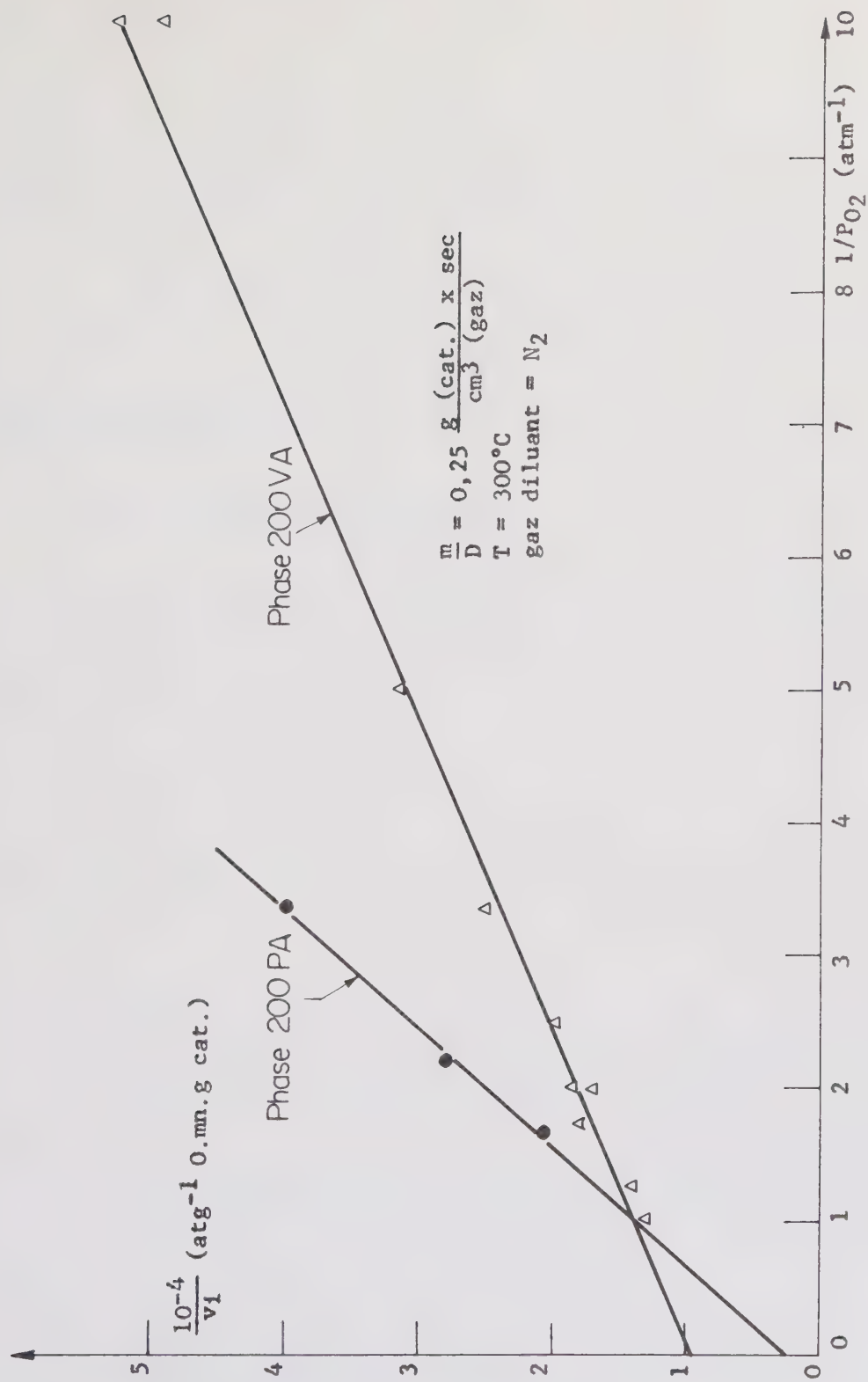


Figure 48 - Exploitation de la vitesse initiale d'oxydation de la phase A (avec et sans Pd), selon une transformée linéaire de l'équation de Langmuir

Sur la figure 48 nous avons porté aussi $1/v_i$ en fonction de $1/P_{O_2}$, à 300°C, pour la réoxydation de la phase 200 VA. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite qui s'obtient, on trouve :

$$k' = 10,5 \times 10^{-5} \text{ atg } 0, \text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} ; b = 2,2 \text{ atm}^{-1} ;$$

$$k'b = 23,4 \times 10^{-5} \text{ atg } 0, \text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

V.2. REACTION CATALYTIQUE

V.21. Mécanisme d'oxydo-réduction

De façon à vérifier si le mode d'action du pentoxyde de vanadium dans la réaction d'oxydation de l'éthylène, peut s'interpréter par un mécanisme d'oxydo-réduction, l'exploitation et la discussion des résultats obtenus au cours de l'expérimentation seront portées sur les deux aspects qualitatif et quantitatif.

V.211. Exploitation qualitative

Nous rappellerons ici un ensemble de résultats expérimentaux, d'ailleurs déjà exposés dans les chapitres précédents, qui montrent que sur le plan qualitatif du moins la réaction peut s'interpréter selon un mécanisme redox.

1/ Réaction catalytique

- . Evolution parallèle des performances catalytiques et du catalyseur, en fonction du temps. Les premiers sont stables dès que le catalyseur atteint son état stationnaire.
- . Evolution de l'état stationnaire du catalyseur en fonction de la composition de la charge. Il se déplace vers des formes plus réduites au fur et à mesure que le milieu réactionnel se rend plus réducteur, ce qui correspond à l'augmentation du rapport C_2H_4/O_2 .
- . Augmentation parallèle de la vitesse de réaction catalytique et de la vitesse de réduction du catalyseur grâce à l'adjonction de palladium. L'effet du palladium sur les deux vitesses quantitativement est comparable.

2/ Réaction gaz-solide

- . La réduction du catalyseur par l'éthylène, en absence d'oxygène gazeux, permet d'obtenir les mêmes produits de la réaction catalytique.
- . La participation de l'oxygène du réseau cristallin du catalyseur à la formation de produits nobles ne se limite pas seulement à celle de l'oxygène superficiel, car elle se poursuit jusqu'à une conversion nulle d'éthylène sur le catalyseur qui est alors complètement réduit en phase A. Ceci prouve que l'oxygène de la masse du catalyseur est capable d'oxyder l'éthylène au même titre que l'oxygène superficiel.

V.212. Interprétation quantitative

Comme il a déjà été dit, le mécanisme redox peut se formuler par les deux réactions :



1/ Cas des réactions gaz-solide d'ordre 1

Si l'on admet en première approximation que les deux réactions sont d'ordre 1 par rapport à la pression partielle des réactifs et à la concentration des phases catalytiques, on trouve pour la vitesse d'oxydation de l'éthylène, l'expression :

$$v_r = k_r \times P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot [\text{V}_2\text{O}_5] \quad (\text{V-4})$$

et pour la vitesse de réoxydation de la phase réduite :

$$v_{\text{O}_2} = k_o \times P_{\text{O}_2} [\text{A}] \quad (\text{V-5})$$

Or, à l'état stationnaire les deux vitesses sont égales, c'est-à-dire :

$$v_r = \frac{1}{\gamma} \times v_{\text{O}_2}$$

γ étant le nombre de molécules d'oxygène utilisées dans l'oxydation d'une molécule d'éthylène. γ caractérise donc la stoechiométrie expérimentale de

la réaction globale. On peut donc écrire, à l'état stationnaire :

$$\gamma k_r P_{C_2H_4} [V_2O_5]_{st} = k_o P_{O_2} [A]_{st} \quad (V-6)$$

Comme nous n'avons trouvé dans nos conditions expérimentales que les deux phases catalytiques V_2O_5 et A, le catalyseur est toujours un mélange de ces deux phases et nous pouvons écrire :

$$[V_2O_5] + [\text{phase A}] = 1 \quad (V-7)$$

On obtient ainsi la composition du catalyseur à l'état stationnaire, en écrivant $[V_2O_5]_{st} = \theta$ et $[\text{phase A}]_{st} = 1 - \theta$:

$$\theta = \frac{k_o P_{O_2}}{\gamma k_r P_{C_2H_4} + k_o P_{O_2}} \quad (V-8)$$

On trouve alors, pour l'équation de vitesse de réaction, à l'état stationnaire, l'expression :

$$v_{st} = \frac{k_r P_{C_2H_4} k_o P_{O_2}}{\gamma k_r P_{C_2H_4} + k_o P_{O_2}} \quad (V-9)$$

qui peut s'écrire aussi :

$$\frac{1}{v_{st}} = \frac{\gamma}{k_o P_{O_2}} + \frac{1}{k_r P_{C_2H_4}} \quad (V-10)$$

Si le mécanisme redox simple est valable, la valeur de θ , d'après l'équation (V-8), ne doit dépendre que du rapport $P_{C_2H_4}/P_{O_2}$. Or, nous avons vu que tel n'est pas le cas (voir p. 30) : θ diminue lorsque $P_{C_2H_4}/P_{O_2}$ augmente, mais pour un même rapport $P_{C_2H_4}/P_{O_2}$, θ peut prendre différentes valeurs selon les valeurs de $P_{C_2H_4}$ et P_{O_2} . L'exploitation simple du mécanisme redox n'est donc pas satisfaisante.

2/ Cas d'une cinétique de Langmuir pour les réactions gaz-solide

L'exploitation des réactions gaz-solide montre que l'on peut exprimer leur vitesse sous la forme d'une expression de Langmuir. Ainsi, pour la réduction nous avons trouvé l'expression (V-1) :

$$v_r = k \frac{a P_{C_2H_4}}{1 + a P_{C_2H_4}} [V_2O_5]$$

et pour la réoxydation

$$v_{O_2} = k'b P_{O_2} [\text{phase A}] \quad (V-11)$$

en négligeant le terme $b P_{O_2}$ devant 1. A partir de ces deux expressions, on trouve pour la valeur de θ :

$$\theta = \frac{k'b P_{O_2} (1 + a P_{C_2H_4})}{\gamma k_a P_{C_2H_4} + k'b P_{O_2} (1 + a P_{C_2H_4})} \quad (V-12)$$

qui ne dépend plus uniquement du rapport $P_{C_2H_4}/P_{O_2}$, et pour la vitesse de la réaction à l'état stationnaire :

$$v_{st} = \frac{k_a k'b P_{C_2H_4} P_{O_2}}{\gamma k_a P_{C_2H_4} + k'b P_{O_2} (1 + a P_{C_2H_4})} \quad (V-13)$$

ou encore :

$$\frac{1}{v_{st}} = \frac{\gamma}{k'b P_{O_2}} + \frac{1}{k_a P_{C_2H_4}} + \frac{1}{k} \quad (V-14)$$

Les représentations de $1/v_{st}$ en fonction de $1/P_{C_2H_4}$ (à $P_{O_2} = \text{cte} = 0,6 \text{ atm}$) et $1/P_{O_2}$ (à $P_{C_2H_4} = \text{cte} = 0,1 \text{ atm}$) devront donner des droites si le mécanisme est valable. Les figures 49 et 50 donnent effectivement des droites, en considérant soit la vitesse de conversion de l'éthylène, soit la vitesse de formation de produits nobles $AcH + AcOH$. Les vitesses ont été exprimées en $\text{atg } 0, \text{mn}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} (\text{cat.})$ de façon que la comparaison avec les résultats de la réaction gaz-solide soit aisée. La pente et l'ordonnée à l'origine de la première droite donnent respectivement :

$$\frac{1}{k_a} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k'b P_{O_2}} + \frac{1}{k} \quad (V-15)$$

et celles de la deuxième :

$$\frac{1}{k'b} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k_a P_{C_2H_4}} + \frac{1}{k} \quad (V-16)$$

A partir des valeurs de ces expressions on obtient celles des constantes k , a , k_a et $k'b$ (tableau 9). Le nombre d'équations (4) étant supérieur au nombre d'inconnues (3 : k_a , k et $k'b$) on peut donc effectuer une sorte de contrôle que nous avons fait porter sur $k'b$, calculé ou obtenu directement à partir de la pente de la deuxième droite.

figure 49 - En fonction de la pression
partielle d'éthylène

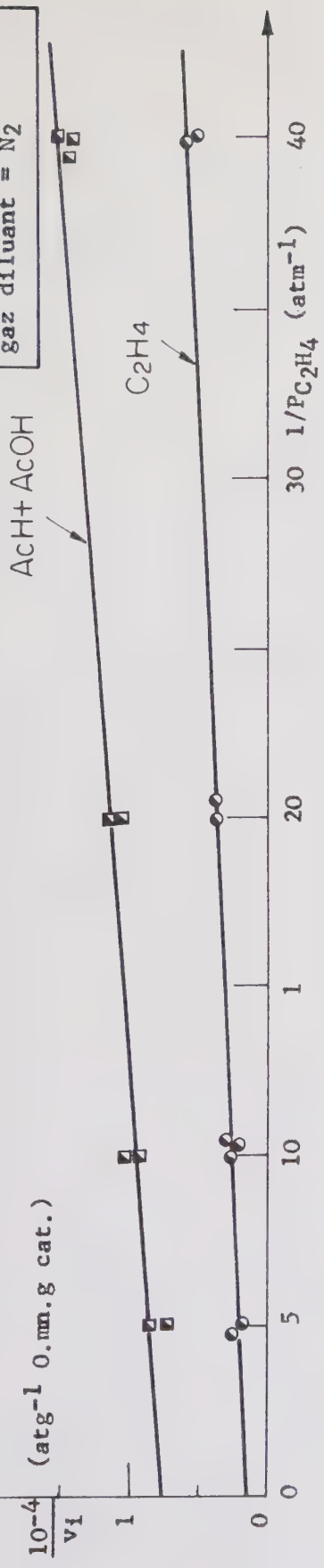
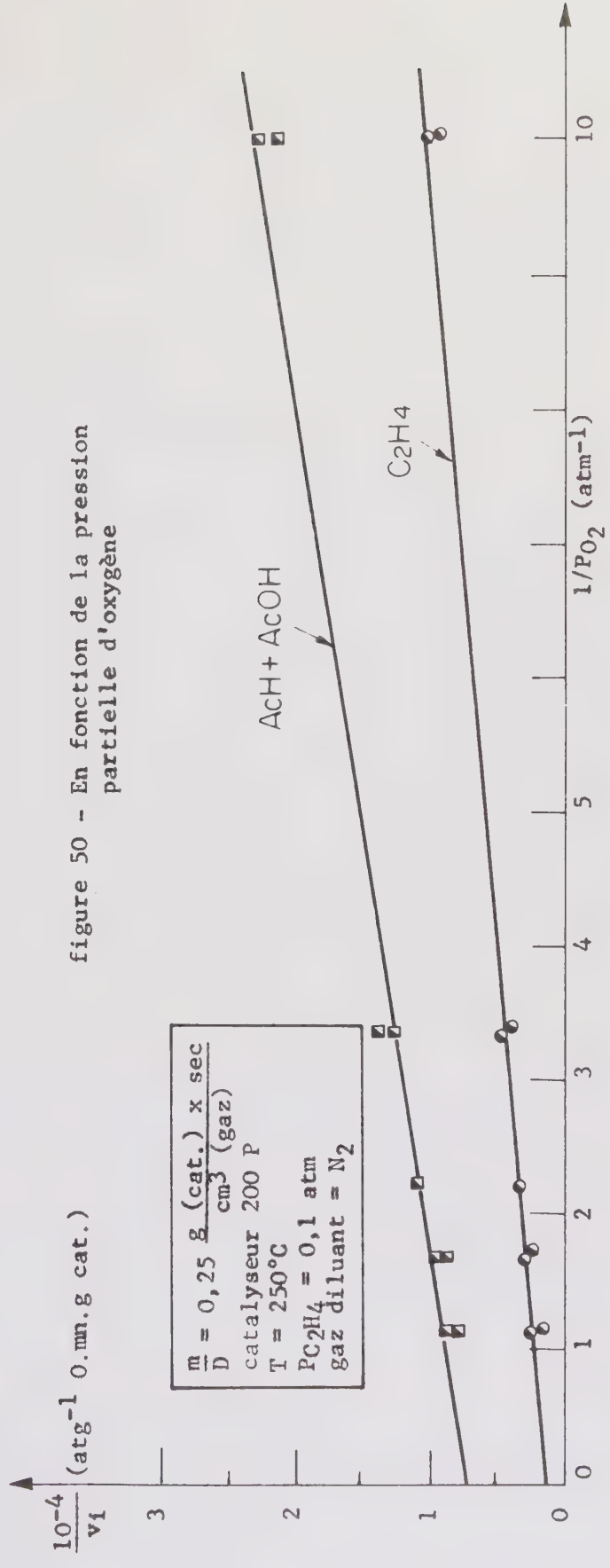


figure 50 - En fonction de la pression
partielle d'oxygène



Figures 49 et 50 - Exploitation selon une transformée linéaire de l'expression de la
vitesse initiale de la réaction catalytique sur Pd-V2O5 (200 P)
(mécanisme redox)

On observe que les valeurs obtenues sont bien supérieures à celles de la réaction gaz-solide (tableau 10). Les valeurs de $k'b$ obtenues de deux façons différentes sont comparables.

Tableau 9

Constantes cinétiques
de vitesse de la réaction catalytique (éq. V-13)

Catalyseur 200 P (Pd-V₂O₅, 0,02 %) ; T = 250°C

	$10^5 k_a$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ⁻¹)	$10^5 k$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹)	a (atm ⁻¹)	$10^5 k'b$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ⁻¹)	
				calculé	obtenu à partir de la pente
AcH + AcOH	480	20	24	67	62
C ₂ H ₄	880	385	2,3	134	112

Tableau 10

Constantes cinétiques des équations
de vitesse des réactions gaz-solide (éq. V-1 et V-1.bis)

Catalyseurs 200 P et phase 200 PA ; T = 250°C

$10^5 k_a$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ⁻¹)	$10^5 k$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹)	a (atm ⁻¹)	$10^5 k'b$ (atg 0.mn ⁻¹ .g ⁻¹ .atm ⁻¹)
75	9,6	7,8	1,7

Le degré d'oxydation du catalyseur à l'état stationnaire (équation V-12) déduit à partir des constantes des équations gaz-solide, pour $P_{C_2H_4} = 0,1 \text{ atm}$, $P_{O_2} = 0,6 \text{ atm}$ et $T = 250^\circ\text{C}$, donne :

$$\theta = [V_2O_5]_{st} = 20 \%$$

qui correspond à 80 % de phase A, c'est-à-dire :

$$44 \% V^{4+}$$

Or, dans ces conditions nous avons trouvé expérimentalement (figure 25) que le catalyseur à l'état stationnaire contient :

$$\sim 2 \text{ à } 3 \% V^{4+}$$

D'autre part, si l'on utilise les constantes déduites de la réaction catalytique (tableau 9) on trouve pour θ les valeurs du tableau 11, c'est-à-dire des valeurs de $\% V^{4+}$ également supérieures à la valeur expérimentale.

Tableau 11

Degré d'oxydation du catalyseur à l'état stationnaire
(obtenu à partir des constantes
déduites de la réaction catalytique)

	% V_2O_5 (st)		% phase A (st)		% V^{4+} (st)	
	k'b (calculé)	k'b (1/pente)	k'b (calculé)	k'b (1/pente)	k'b (calculé)	k'b (1/pente)
AcH + AcOH	74	72,5	26	27,5	14	15,2
C_2H_4	53	51	47	49	26	27

V.22. Conclusions relatives au mécanisme d'oxydo-réduction

Les résultats qualitatifs montrent que le mécanisme redox est une voie possible pour l'oxydation de l'éthylène sur pentoxyde de vanadium. Cependant, l'exploitation quantitative des résultats cinétiques sur la base de ce mécanisme ne peut être réalisée de façon entièrement satisfaisante et ceci ne permet pas de soutenir que le mécanisme redox soit la seule voie réactionnelle.

La vitesse de réaction catalytique est en général supérieure aux vitesses de réduction et de réoxydation des phases catalytiques. Le catalyseur se trouve, à l'état stationnaire, sous une forme oxydée, dans des conditions expérimentales telles que d'après les constantes de vitesse gaz-solide ou les constantes déduites de la catalyse (à partir d'une cinétique type redox) il devrait se trouver partiellement réduit. Ces écarts sont difficiles à concilier avec la seule intervention d'un mécanisme redox.

Si donc l'oxygène du réseau est capable de réaliser l'oxydation sélective de l'éthylène, il est possible que l'oxygène adsorbé permette aussi cette oxydation avec une vitesse même supérieure. La vitesse globale mesurée est la somme des deux vitesses qui se trouve donc beaucoup plus grande que la vitesse des réactions gaz-solide. Le rapport entre ces deux vitesses dépend des pressions partielles d'éthylène et d'oxygène.

L'évolution du solide est régie par la contribution d'oxydo-réduction à la vitesse globale ; elle ne peut être déduite des constantes cinétiques puisque celles-ci concernent l'oxydation globale ; le fait qu'elle ne puisse non plus être déduite de façon quantitative des constantes de la réaction gaz-solide montre que l'action de réactifs sur le solide est différente, selon que ces réactifs (éthylène et oxygène) interviennent seuls ou en mélange.

Il est intéressant d'examiner s'il est possible d'interpréter les résultats expérimentaux par un mécanisme classique du type Langmuir, impliquant une réaction en phase adsorbée.

V.23. Mécanisme de Langmuir

Nous supposons que l'éthylène et l'oxygène s'adsorbent sur des centres actifs différents de la surface du catalyseur, c'est-à-dire qu'il y aura absence de compétition cinétique. Le centre actif pour l'adsorption de l'éthylène peut être considéré comme oxydé, celui relatif à l'adsorption de l'oxygène comme réduit.

Si l'adsorption est du type Langmuir, l'expression de vitesse $v_i = k \sigma_{C_2H_4} \cdot \sigma_{O_2}$ s'écrit :

$$v_i = k \frac{a P_{C_2H_4}}{1 + a P_{C_2H_4}} \times \frac{b P_{O_2}}{1 + b P_{O_2}}$$

dont l'exploitation s'effectuera sous la forme linéaire :

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{a P_{C_2H_4}} \right) \left(1 + \frac{1}{b P_{O_2}} \right)$$

. Si on maintient $P_{O_2} = \text{cte} = 0,6 \text{ atm}$ et si on pose $b P_{O_2}/1 + P_{O_2} = K_2$, on obtient :

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{a P_{C_2H_4}} \right) \frac{1}{K_2}$$

La représentation de $1/v_i$ en fonction de $1/P_{C_2H_4}$ doit être une droite d'ordonnée à l'origine $1/kK_2$ et de pente $1/kK_2a$ (figure 51). On trouve finalement :

$$\begin{array}{lcl} & kK_2a & = 560 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \\ \text{et} & kK_2 & = 13,4 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1} \\ \text{d'où} & a & = 42 \text{ atm}^{-1} \end{array}$$

. Si on maintient $P_{C_2H_4} = \text{cte} = 0,1 \text{ atm}$ et si on pose $a P_{C_2H_4}/1 + a P_{C_2H_4} = K_1$ on obtient :

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{kK_1} \left(1 + \frac{1}{b P_{O_2}} \right)$$

La représentation de $1/v_i$ en fonction de $1/P_{O_2}$ doit être une droite d'ordonnée à l'origine $1/kK_1$ et de pente $1/kK_1b$ (figure 52). On trouve finalement :

$$\begin{array}{lcl} & kK_1b & = 71 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{atm}^{-1} \\ \text{et} & kK_1 & = 15,6 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1} \\ \text{d'où} & b & = 4,6 \text{ atm}^{-1} \end{array}$$

A partir de ces valeurs, on obtient :

$$\begin{array}{l} K_1 = 0,81 \text{ et } k = 17,3 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1} \\ K_2 = 0,73 \text{ et } k = 18,4 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1}.\text{g}^{-1} \end{array}$$

L'accord entre les deux valeurs de k trouvé par deux voies différentes est un bon argument en faveur du modèle choisi.

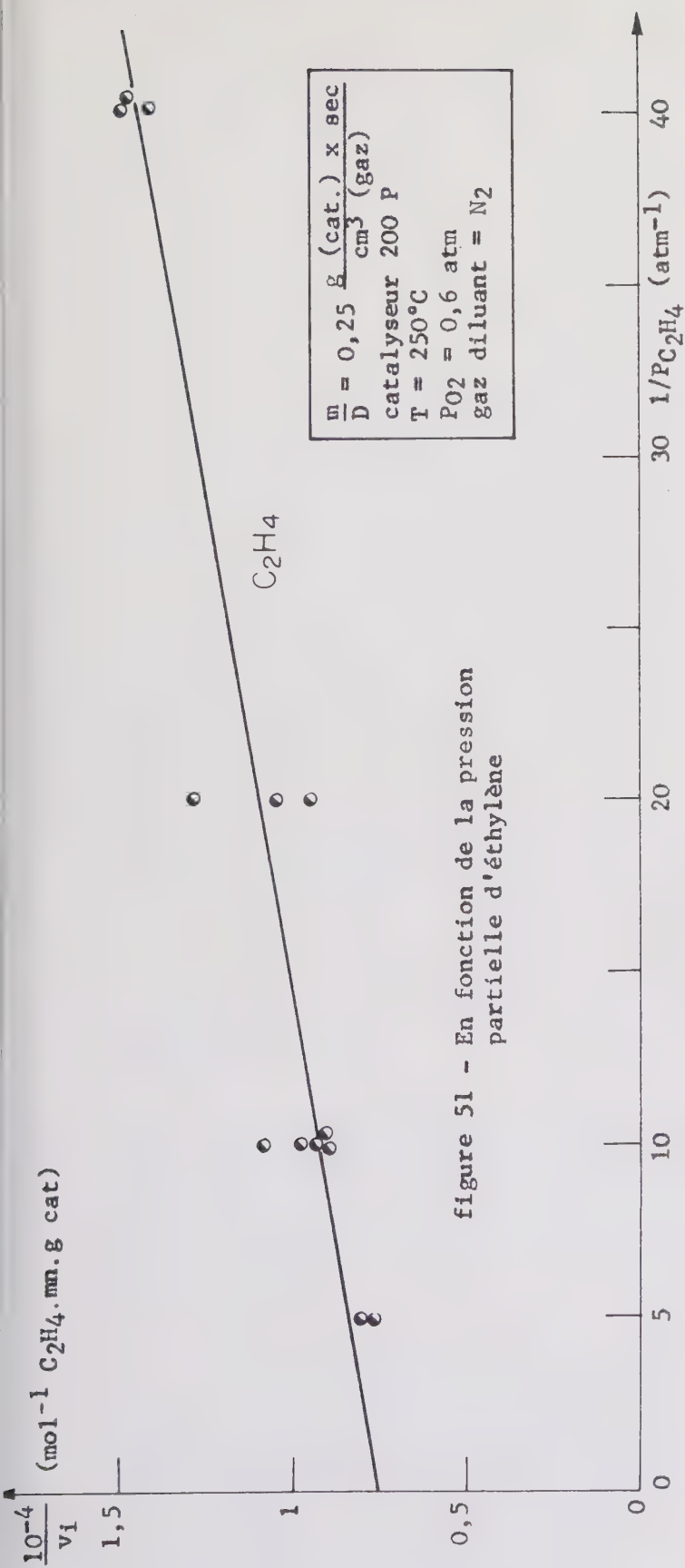


figure 51 - En fonction de la pression partielle d'éthylène

Figures 51 et 52 - Exploitation selon une transformée linéaire de l'expression de la vitesse initiale de la réaction catalytique sur Pd-V2O5 (200 P) (mécanisme Langmuir)

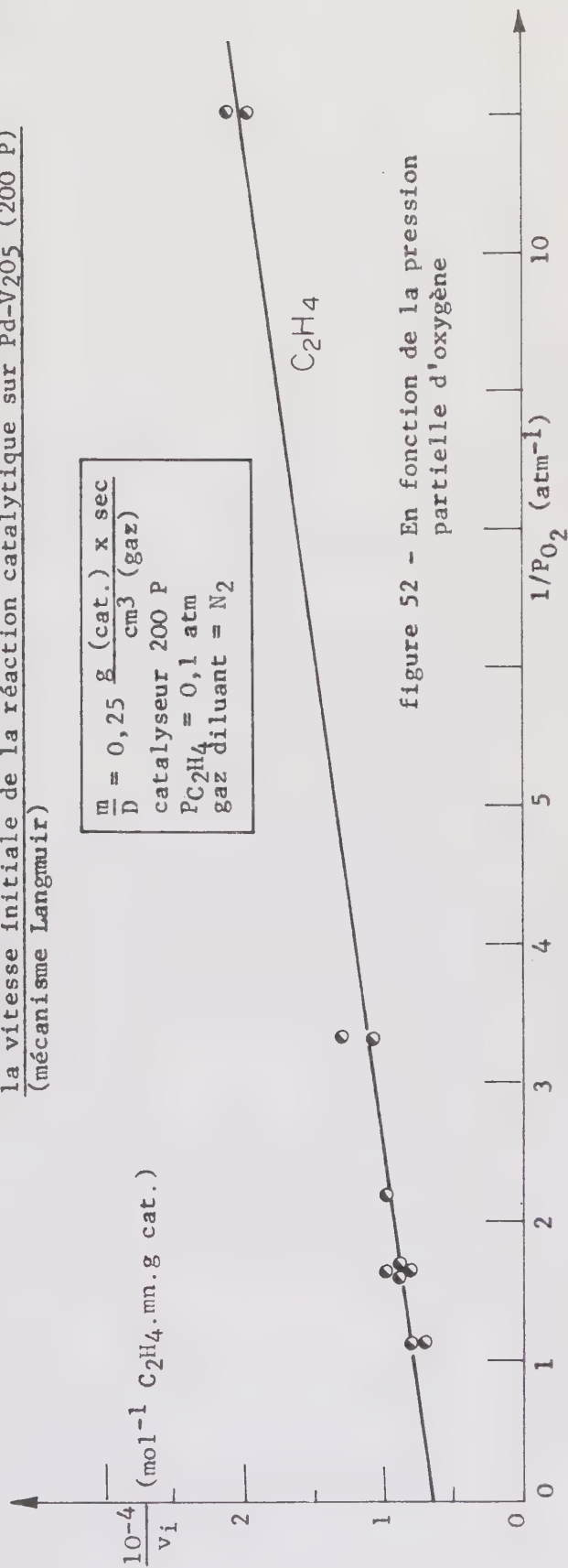


figure 52 - En fonction de la pression partielle d'oxygène

CONCLUSION

L'étude de l'oxydation directe de l'éthylène en acide acétique en présence du catalyseur de pentoxyde de vanadium, additionné ou non de palladium, nous a permis de montrer que la présence du Pd est indispensable pour obtenir les meilleures performances en acide acétique, le rôle du Pd étant d'accélérer la vitesse globale de la réaction. La présence d'eau dans la charge améliore considérablement la sélectivité en produits nobles, en réduisant les réactions de dégradation. Il est possible, en ajustant de façon convenable le temps de contact et la composition de la charge, de trouver les conditions optimales pour la production d'acide acétique. A 230°C et avec un catalyseur de Pd-V₂O₅, ces conditions correspondent à un temps de contact m/D = 3 à 6. Avec une charge contenant 10 % C₂H₄, 60 % O₂ et 30 % H₂O, on trouve alors une sélectivité en acide de 55-60 % pour une conversion de 90-100 %.

Pour permettre un développement industriel de ce procédé, qui soit économiquement compétitif, une amélioration des performances est encore nécessaire. Cette étude montre qu'il faut chercher à réaliser une amélioration du catalyseur, plutôt qu'une optimisation cinétique de la réaction. L'adjonction d'un additif convenable à la formule utilisée peut être susceptible de rendre le catalyseur plus sélectif en diminuant la dégradation.

Le palladium accélère parallèlement la réduction de V₂O₅ par l'éthylène et la catalyse d'oxydation de l'éthylène. L'étude de la réduction du catalyseur par l'éthylène et l'acétaldéhyde nous a permis de constater que les produits nobles peuvent s'obtenir avec l'oxygène du réseau du catalyseur. On constate, d'autre part, que le catalyseur et les

performances évoluent pendant la réaction catalytique, en fonction du temps et des conditions expérimentales, que l'on parte d'une phase oxydée ou réduite.

Tous ces faits peuvent s'interpréter qualitativement dans le cadre d'un mécanisme redox, mais l'exploitation quantitative ne fournit pas des résultats parfaitement cohérents. En particulier, la vitesse initiale de catalyse est bien supérieure aux vitesses initiales des réactions gaz-solide de réduction ou d'oxydation. Le mécanisme redox seul ne permet donc pas de rendre compte quantitativement des résultats expérimentaux. Ceci nous a conduit à essayer une interprétation à l'aide d'un mécanisme du type Langmuir où les deux gaz seraient adsorbés de façon non compétitive sur des centres actifs différents (centres actifs oxydés ou réduits). La réaction aurait lieu entre les espèces en phase adsorbée et les réactions gaz-solide de réduction ou d'oxydation seraient des réactions parallèles plus lentes que la réaction catalytique elle-même.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.M. WEISS, C.R. DOWNS et R.M. BURNS
Ind. Eng. Chem., 15, 1923, 965.
- (2) C.E. SENSEMAN et O.A. NELSON
Ind. Eng. Chem., 15(5), 1923, 521.
- (3) P. MARS et D.W. VAN KREVELEN
Chem. Eng. Sci. (special supplement), 3, 1954, 41.
- (4) P. MARS et J.G.H. MAESSEN
Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam I, 1965, 266.
- (5) C.S.B. NAIR, A.K. GHOSH, A.N. BASU et A. LAHIRI
4ème Congrès International de Catalyse, Moscou 1968.
- (6) A. ŠIMEČEK, B. KADLEC et J. MICHALEK
J. of Catalysis, 14, 1969, 287.
- (7) V.A. ROITER
Kinetika i Kataliz, 1(1), 1960, 63.
- (8) N.S. BUTT, A. FISH et F.Z. SALEEB
J. of Catalysis, 5, 1966, 205(I), 494(II) et 508(III).
- (9) S.K. BHATTACHARYYA, K. JANAKIRAM et N.D. GANGULY
J. of Catalysis, 8, 1967, 128.

- (10) G.L. SIMARD, J.F. STEGER, R.J. ARNOTT et L.A. SIEGEL
Ind. Eng. Chem., 47(7), 1955, 1424.
- (11) J. HERTEN et G.F. FROMENT
Ind. Eng. Chem., 7(4), 1968, 516.
- (12) M.F. HUGHES et G.R. HILL
J. Phys. Chem., 59, 1955, 388.
- (13) M.F. HUGHES et R.T. ADAMS
J. Phys. Chem., 64, 1960, 781.
- (14) K. HIROTA, Y. KERA et S. TERATANI
J. Phys. Chem., 72, 1968, 3133.
- (15) I.I. IOFFE et A.G. LYUBARSKII
Kinetika i Kataliz, 3(2), 1962, 261.
- (16) C.N. HINSHELWOOD
The Kinetics of Chemical Change, ed. Oxford University Press, 1955.
- (17) K.A. SHELSTAD, J. DOWNIE et W.F. GRAYDON
Can. J. Chem. Eng., 38, 1960, 102 et 39, 1961, 201.
- (18) I.S. JASWAL, R.F. MANN, J.A. JUUSOLA et J. DOWNIE
Can. J. Chem. Eng., 47, 1969, 284.
- (19) R. HAYASHI, R.R. HUDGINS et W.F. GRAYDON
Can. J. Chem. Eng., 41, 1963, 220.
- (20) J.E. GERMAIN, F. GASCHKA et A. MAYEUX
Bull. Soc. Chim., 1965, 4445.
- (21) T. VRBAŠKI et W.K. MATHEWS
J. Phys. Chem., 69(9), 1965, 3092 et 69(2), 1965, 457.
- (22) T. VRBAŠKI et W.K. MATHEWS
J. of Catalysis, 5, 1966, 125.
- (23) P. JIRU, B. WICHTERLOVA et J. TICHY
Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam I, 1965, 199.
- (24) J.C. DAUMAS, P. BOUTRY, R. MONTARNAL et P. COURTINE
2ème Colloque Franco-Polonais sur la Catalyse, Poitiers 1969.

- (25) V.A. ROITER et V.A. YUZA
Kinetika i Kataliz, 3(3), 1962, 343.
- (26) W.M. ODRIN, G.P. KORNEICHUCK et L.M. ROEV
Intern. Chem. Eng., 9(2), 1969, 247.
- (27) B.M. FABUSS
2ème Congrès International de Catalyse, Paris 1961, (2), 2561.
- (28) Brevets U.S. 3,240.805 ; Belg. 623.229.
- (29) P. LEPRINCE, J.P. CATRY et A. CHAUVEL
Les produits intermédiaires de la chimie des dérivés du pétrole. Ed. Technip, Paris 1967.
- (30) G. CHARLOT
Analyse minérale quantitative, Ed. Masson, Paris 1961, 962.
- (31) G. CHARLOT
Analyse minérale quantitative, Ed. Masson, Paris 1961, 963.
- (32) T. SATA, E. KOMADA et Y. ITO
Kogyo Kagaku Zasshi, 71, 1968, 643.
- (33) F. THEOBALD, R. CABALA et J. BERNARD
Compt. Rend., t. 269, série C, 1969, 1209.
- (34) C. BLEJEAN, P. BOUTRY et R. MONTARNAL
Rapport I.F.P. n° 16.801, mars 1969.
- (35) P. BOUTRY
Rapport I.F.P. n° 16.820, mars 1969.
- (36) L.D. FREDERICKSON et D.M. HAUSEN
Anal. Chem., 35(7), 1963, 818.
- (37) G. THOMAS, R. MONTARNAL et P. BOUTRY
Rapport I.F.P. n° 16.982, juin 1969.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

PREPARATION DU TAMIS MOLECULAIRE Y

Vu et approuvé :
Paris, le 3 juillet 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Robert MALLET

